



HAL
open science

Modélisation à l'échelle atomique de matériaux nucléaires du cycle du combustible

M. Bertolus

► **To cite this version:**

M. Bertolus. Modélisation à l'échelle atomique de matériaux nucléaires du cycle du combustible. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de la Méditerranée - Aix-Marseille II, 2011. tel-00665253

HAL Id: tel-00665253

<https://theses.hal.science/tel-00665253>

Submitted on 1 Feb 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**MODÉLISATION À L'ÉCHELLE ATOMIQUE
DE MATÉRIAUX NUCLÉAIRES DU CYCLE DU COMBUSTIBLE**

par
Marjorie BERTOLUS

CEA CADARACHE
DIRECTION DE L'ÉNERGIE NUCLÉAIRE
DÉPARTEMENT D'ÉTUDES DES COMBUSTIBLES
SERVICE D'ÉTUDES ET DE SIMULATION
DU COMPORTEMENT DES COMBUSTIBLES



DIRECTION DES SYSTÈMES
D'INFORMATION

CEA / SACLAY 91191 GIF-SUR-YVETTE CEDEX FRANCE

RAPPOR
CEA-R-6281

2011

- Rapport CEA-R-6281 -

CEA Cadarache
Direction de L'Énergie Nucléaire
Département d'Études des Combustibles
Service d'Études et de Simulation du Comportement des Combustibles

MODÉLISATION À L'ÉCHELLE ATOMIQUE
DE MATÉRIAUX NUCLÉAIRES DU CYCLE DU COMBUSTIBLE

par

Marjorie BERTOLUS

- Novembre 2011 -

RAPPORT CEA-R-6281 – Marjorie BERTOLUS

« Modélisation à l'échelle atomique de matériaux nucléaires du cycle du combustible »

Résumé - Ce mémoire d'habilitation à diriger des recherches présente le travail de recherche que j'ai effectué depuis 1999 au CEA Cadarache sur la modélisation à l'échelle atomique de différents matériaux nucléaires non métalliques impliqués dans le cycle du combustible : matériaux hôtes pour radioéléments issus des déchets nucléaires (apatites), matériaux combustibles (en particulier dioxyde d'uranium) et matériaux céramiques de gainage (carbure de silicium). Il s'agit de matériaux complexes à la limite des possibilités de la modélisation parce qu'ils contiennent des atomes lourds (lanthanides ou actinides), qu'ils présentent des structures ou des compositions chimiques complexes et/ou qu'ils subissent les effets de l'irradiation : création de défauts ponctuels et de produits de fission, amorphisation... L'objectif de mes études est d'obtenir une meilleure compréhension de la physique et de la chimie des processus élémentaires impliqués grâce à la modélisation à l'échelle atomique et à son couplage avec la modélisation aux échelles supérieures et les études expérimentales. Ce travail s'organise autour de deux axes principaux : d'une part les développements méthodologiques, l'adaptation et l'implémentation de méthodes et la validation des approximations utilisées ; d'autre part l'application de ces méthodes de modélisation à l'étude des matériaux nucléaires sous irradiation. Ce document contient une synthèse des études réalisées, les perspectives de recherche, un CV détaillé, ainsi qu'une liste de publications et de communications.

2011 – Commissariat à l'Énergie Atomique – France

RAPPORT CEA-R-6281 – Marjorie BERTOLUS

« Atomic scale modelling of materials of the nuclear fuel cycle »

Abstract - This document written to obtain the French accreditation to supervise research presents the research I conducted at CEA Cadarache since 1999 on the atomic scale modelling of non-metallic materials involved in the nuclear fuel cycle: host materials for radionuclides from nuclear waste (apatites), fuel (in particular uranium dioxide) and ceramic cladding materials (silicon carbide). These are complex materials at the frontier of modelling capabilities since they contain heavy elements (rare earths or actinides), exhibit complex structures or chemical compositions and/or are subjected to irradiation effects: creation of point defects and fission products, amorphisation... The objective of my studies is to bring further insight into the physics and chemistry of the elementary processes involved using atomic scale modelling and its coupling with higher scale models and experimental studies. This work is organised in two parts: on the one hand the development, adaptation and implementation of atomic scale modelling methods and validation of the approximations used; on the other hand the application of these methods to the investigation of nuclear materials under irradiation. This document contains a synthesis of the studies performed, orientations for future research, a detailed resume and a list of publications and communications.

2011 – Commissariat à l'Énergie Atomique – France

UNIVERSITE DE LA MEDITERRANEE - AIX-MARSEILLE II

Habilitation à diriger des recherches

Spécialité : Physique et Sciences de la Matière

*Modélisation à l'échelle atomique
de matériaux nucléaires du cycle du combustible*

Présentée et soutenue publiquement le 25 octobre 2011 par

Marjorie Bertolus

Devant le jury composé de

Président	Guy Tréglia, CNRS, CiNaM Marseille
Rapporteurs	Nathalie Vast, CEA, LSI, Ecole Polytechnique Marie-Bernadette Lepetit, CNRS, CRISMAT, ENSI Caen Philippe Maugis, IM2NP, Université Paul Cézanne Aix-Marseille III
Examineurs	Marie-France Barthe, CNRS, CEMHTI Orléans Carole Valot, CEA, DEN, DEC/SESC, Centre de Cadarache François Willaime, CEA, DEN, DMN/SRMP, Centre de Saclay

Remerciements

Je remercie le Département d'études des combustibles, le Service d'étude et de simulation du comportement des combustibles et le Laboratoire des lois de comportement du combustible, et tous particulièrement leurs chefs respectifs, Philippe Brossard, Emmanuel Touron et Virginie Basini, pour m'avoir permis de préparer cette habilitation à diriger des recherches dans les meilleures conditions.

Je remercie Carole Valot qui, en tant que chef du LLCC puis assistante scientifique du SESC, mais également en tant qu'amie, m'a encouragée, conseillée et soutenue tout au long de ce projet, a relu ce mémoire et accepté de faire partie de mon jury de soutenance.

Je remercie mon "tuteur" Guy Tréglià qui m'a guidé et soutenu dans la démarche auprès de l'Université de Marseille, m'a expliqué les rouages administratifs et m'a conseillé pour ce mémoire.

Je remercie Nathalie Vast, Marie-Bernadette Lepetit et Philippe Maugis, qui ont accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit.

Je remercie Marie-France Barthe et François Willaime, qui ont accepté de participer au jury.

Je remercie également Virginie Basini, Michel Freyss, Boris Dorado, Bernard Amadon et Jean-Michel Esclaine, qui ont bien voulu relire ce manuscrit.

Je remercie tous mes collègues et néanmoins amis (formule empruntée à l'un d'entre eux qui se reconnaîtra) du LLCC et du SESC pour le travail en commun présenté tout au long de ce mémoire, ainsi que pour leur bonne humeur, leurs encouragements et leurs très bonnes plaisanteries pendant la phase de rédaction.

Je remercie tous les collaborateurs et très souvent amis français et étrangers avec qui j'ai pu travailler pendant mes 12 années à Cadarache. Les résultats présentés dans ce manuscrit leur doivent beaucoup.

Je remercie ma famille et mes amis pour leur soutien et leur patience pendant les semaines de rédaction.

Je remercie enfin Cheyenne pour être restée couchée très sagement près de moi pendant la partie de la rédaction faite à la maison.

Table des matières

1	Introduction	9
2	Développement, implémentation et validation	12
2.1	Développement d'un nouveau potentiel empirique pour le carbure de silicium.....	12
2.1.1	Le potentiel EDIP pour le silicium	13
2.1.2	Généralisation du potentiel EDIP pour le carbure de silicium.....	14
2.1.3	Détermination des paramètres	15
2.1.4	Phases cristallines.....	15
2.1.5	Défauts ponctuels.....	16
2.1.6	SiC amorphe.....	18
2.1.7	Conclusion	20
2.2	Développement de la méthode de contrôle des occupations des orbitales électroniques	21
2.2.1	Le problème des états métastables en GGA+U.....	21
2.2.2	La solution du contrôle des matrices d'occupation électronique.....	23
2.2.3	Etude de UO ₂ cristallin avec le contrôle des matrices d'occupation.....	23
2.2.4	Développement d'une procédure pour l'étude des UO ₂ avec défauts	28
2.3	Validation de l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour l'étude d'UO ₂ sous irradiation.....	30
2.3.1	Description de UO ₂ cristallin	30
2.3.2	Description de UO ₂ avec défauts	32
2.3.3	Description des liaisons entre gaz de fission et matrice cristalline.....	34
2.3.4	Conclusion de l'étude de validation	40

3	Etude des propriétés de matériaux nucléaires par modélisation à l'échelle atomique	41
3.1	Comportement des lanthanides et actinides dans des apatites phospho-silicatées	41
3.1.1	Les apatites.....	42
3.1.2	Etude de l'incorporation du Nd dans la fluoroapatite.....	43
3.1.3	Etude de l'incorporation du cérium et de l'uranium dans la fluorapatite.....	45
3.1.4	Etude de l'incorporation de l'américium dans la fluoroapatite.....	47
3.2	Etude multi-échelle du gonflement dû à l'amorphisation après irradiation du carbure de silicium	48
3.2.1	Simulation de l'effet de l'irradiation : amorphisation locale.....	48
3.2.2	Définitions de la fraction amorphe.....	49
3.2.3	Modèle élastique.....	51
3.2.4	Gonflement en fonction de la fraction amorphe de réseau et comparaison avec les résultats expérimentaux.....	51
3.2.5	Gonflement en fonction de la fraction amorphe de coordinence et comparaison avec les résultats du modèle élastique.....	53
3.2.6	Différence de comportement entre les deux définitions de la fraction amorphe.....	54
3.3	Etude en DFT+U des propriétés de transport des défauts dans UO ₂	56
3.3.1	Paramètres de calcul.....	56
3.3.2	Stabilité des défauts.....	57
3.3.3	Mécanismes d'autodiffusion de l'oxygène dans UO ₂	59
3.3.4	Comparaison avec les études expérimentales sur l'auto-diffusion de l'oxygène.....	62
3.4	Etude par la méthode de la fonctionnelle de la densité du comportement de produits de fission volatils dans le carbure de silicium	63
3.4.1	Paramètres de calcul.....	63
3.4.2	Formation des lacunes	64
3.4.3	Incorporation des produits de fission.....	66
4	Conclusion - Perspectives	71
5	Bibliographie	75

6	Curriculum vitae	80
6.1	Formation	80
6.2	Expérience professionnelle	80
6.3	Domaines de compétences	81
6.4	Distinctions.....	82
6.5	Encadrement	82
6.6	Enseignement.....	82
6.7	Organisation d'évènements	83
6.8	Expertise.....	84
6.9	Collaborations scientifiques.....	84
6.10	Activités de vulgarisation scientifique	85
6.11	Activités connexes	85
6.12	Activites extra-professionnelles.....	85
7	Liste de publications et communications	86
7.1	Publications dans journaux à comité de lecture.....	86
7.2	Proceedings de congrès.....	87
7.3	Autres publications	87
7.4	Rapports internes CEA	88
7.5	Rapports du projet européen F-BRIDGE	88
7.6	Communications invitées	88
7.7	Communications orales à l'occasion de congrès	89
7.8	Communications par affiche	91
7.9	Séminaires invités	91

I Introduction

Mes activités de recherche depuis le début de ma carrière à la Direction de l'énergie nucléaire du CEA Cadarache ont pour objet la modélisation à l'échelle atomique de différents matériaux nucléaires, d'abord au Laboratoire du chimie du conditionnement du Département d'études des déchets de 1999 à 2003 puis au Laboratoire des lois de comportement du combustible (LLCC) du Département d'études des combustibles depuis 2004.

La modélisation à l'échelle atomique, discipline à l'interface entre physique et chimie, a pour objet la description des interactions entre noyaux et électrons qui induisent la cohésion et la dynamique de la matière à cette échelle. La spécificité de ces interactions est qu'elles nécessitent un traitement quantique en raison de la grande vitesse et de la petite masse des particules en présence. Ces interactions sont décrites par l'équation de Schrödinger $H\Psi = E\Psi$ où H est l'Hamiltonien du système, E son énergie et Ψ sa fonction d'onde électronique. Cette équation est universelle, mais impossible à résoudre exactement pour des systèmes à plus de deux constituants. On utilise donc pour la résoudre différentes approximations qui donnent naissance à de nombreuses familles de méthodes.

Ces approximations sont schématisées sur la Figure 1.

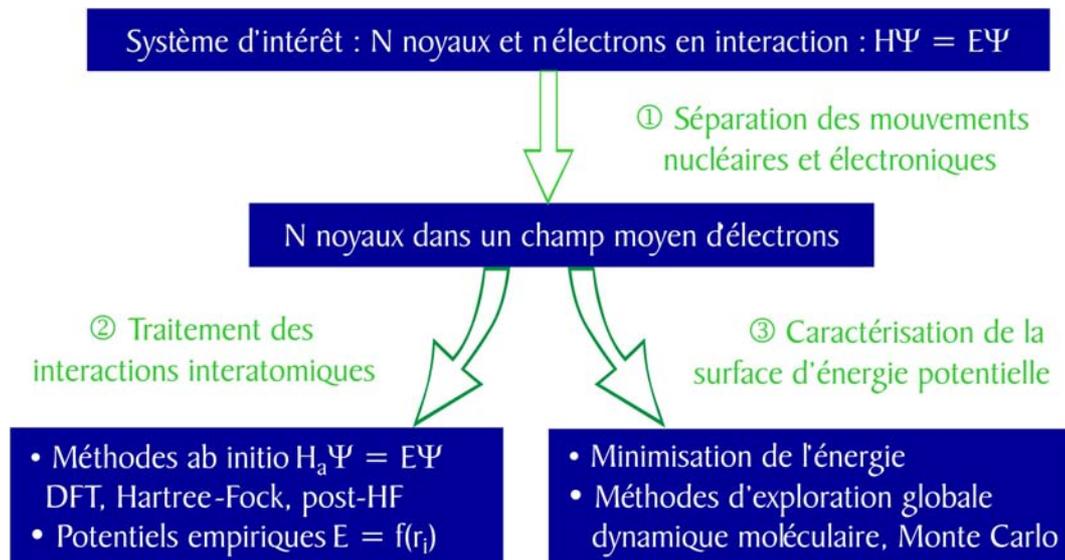


Figure 1 : Principales approximations de la modélisation à l'échelle atomique

La première approximation est la séparation des mouvements nucléaires et électroniques en raison de la différence des masses et donc des vitesses des deux types de particules. Le système est transformé en un système de noyaux dans un champ moyen d'électrons.

La deuxième approximation concerne alors la description des interactions interatomiques, pour lesquelles on distingue deux grands types de méthodes. D'une part, les méthodes de structure électronique, souvent appelées *ab initio*, décrivent la matière au niveau électronique et consistent à résoudre l'équation de Schrödinger avec un Hamiltonien approché. Ces méthodes sont précises et ne nécessitent que peu de connaissances préalables sur le système mais sont très coûteuses en temps et ressources de calcul. Il existe de nombreuses méthodes en fonction de la forme de l'Hamiltonien considéré. On peut citer parmi ces méthodes la théorie de la fonctionnelle de la densité qui est aujourd'hui la plus couramment employée pour la modélisation des solides et des molécules, et les méthodes Hartree-Fock, méthodes souvent très précises très employées en chimie mais limitées à un très petit nombre d'atomes. D'autre part, les méthodes de potentiels empiriques négligent les électrons en tant que tels et considèrent les atomes comme des boules qui interagissent via un potentiel. L'énergie totale du système s'exprime alors comme une fonction analytique paramétrée (d'où le terme empirique) ne dépendant que de la position des atomes le constituant. Le paramétrage de cette expression se fait sur des résultats expérimentaux et/ou des méthodes de structure électronique. Ces méthodes sont beaucoup plus rapides que les méthodes de structure électronique, mais moins précises et non transférables d'un système à un autre.

Le troisième aspect important pour l'étude d'un système est la caractérisation de la surface d'énergie potentielle ou espace des phases. Cette surface qui représente l'énergie du système en fonction de la configuration des noyaux est extrêmement complexe puisqu'elle est dans le cas général de dimension $3N-5$ pour un système contenant N atomes. Elle est impossible à caractériser entièrement, mais une connaissance de certains points remarquables de cette surface est indispensable pour décrire le système, en particulier les minima qui représentent les configurations stables et les points-selles qui permettent le passage d'une structure stable à une autre. Plusieurs types de méthodes d'exploration existent : les méthodes locales, qui permettent d'obtenir le minimum le plus proche du point de départ en minimisant l'énergie ; et les méthodes globales permettant de déterminer le minimum global en autorisant le passage des barrières sur la surface. Deux familles de méthodes globales sont principalement utilisées : les méthodes Monte Carlo, également employées dans d'autres domaines de la physique, où l'on tire au sort des configurations et où l'on retient les configurations « intéressantes » grâce à un critère probabiliste ; et la dynamique moléculaire qui permet de simuler l'évolution du système dans le temps et de lui faire explorer les zones les plus basses en énergies de l'espace des phases. Ces méthodes d'exploration peuvent être associées aux deux types de description des interactions interatomiques. On parle par exemple de dynamique moléculaire *ab initio* lorsque les forces utilisées pour faire évoluer le système sont calculées par une méthode de structure électronique et de dynamique moléculaire classique lorsque les forces sont calculées grâce à des potentiels empiriques.

La modélisation à l'échelle atomique constitue le socle de la modélisation multi-échelle. Elle donne accès à des informations importantes qui sont des données d'entrée pour les modèles aux échelles supérieures, par exemple les modèles cinétiques de diffusion à l'échelle du grain ou de plusieurs grains. Elle permet en effet de calculer un nombre important de propriétés, entre autres l'énergie de cohésion de matériaux ou de liaison de molécules, les stabilités relatives et les structures d'équilibre des systèmes, leurs propriétés électroniques, optiques et mécaniques, des grandeurs thermodynamiques (enthalpie de formation, énergie libre, pressions et températures de transition de phase...), ainsi que les énergies nécessaires pour la création et la migration de défauts. De plus, le couplage de la modélisation atomistique avec des observations expérimentales permet d'apporter des réponses sur les grandeurs et mécanismes élémentaires régissant le comportement des matériaux. Les méthodes de modélisation à l'échelle atomique sont aujourd'hui utilisées dans de nombreux domaines en recherche comme dans l'industrie grâce à la disponibilité de grands codes académiques ou commerciaux et des moyens de calcul

performants associés. Il s'agit d'un domaine en constant développement, avec une amélioration continue des approximations utilisées, des méthodes numériques de résolution et des capacités de calcul.

Mes études d'ingénieur à l'école de chimie de Strasbourg, où j'ai choisi de me spécialiser dans la physico-chimie des matériaux, puis un DEA et une thèse en chimie théorique à la direction des sciences de la matière du CEA à Saclay et enfin un stage post-doctoral au laboratoire national d'Oak Ridge aux Etats-Unis m'ont assuré une formation à la fois de chimiste théoricienne et de physico-chimiste des matériaux. Cette formation et le travail de recherche associé effectué dans différents laboratoires sur des sujets variés m'ont permis d'acquérir une connaissance approfondie de plusieurs méthodes de modélisation et de nombreux systèmes physiques et chimiques. J'ai aussi bien utilisé des méthodes de structure électronique, en particulier la théorie de la fonctionnelle de la densité, que des potentiels empiriques, associées à des minimisations simples, des méthodes Monte Carlo ou des simulations de dynamique moléculaire. En ce qui concerne les systèmes, j'ai étudié des molécules, agrégats, surfaces ou solides de type ionique, covalent, ou encore liés par des interactions de van der Waals.

J'ai appliqué ces connaissances à l'étude de différents matériaux nucléaires non métalliques impliqués dans le cycle du combustible :

- ♦ matériaux hôtes pour radioéléments issus des déchets nucléaires (apatites),
- ♦ matériaux combustibles, en particulier UO_2 ,
- ♦ matériaux céramiques de gainage (SiC).

Il s'agit de matériaux complexes à la limite des possibilités de la modélisation à l'échelle atomique, parce qu'ils contiennent des atomes lourds (lanthanides ou actinides), qu'ils présentent des structures ou des compositions chimiques complexes, et/ou qu'ils subissent les effets de l'irradiation : création de défauts ponctuels et de produits de fission, amorphisation... L'objectif de mes études est d'obtenir une meilleure compréhension de la physique et de la chimie des processus élémentaires impliqués grâce à la modélisation à l'échelle atomique et sa combinaison avec la modélisation aux échelles supérieures et les études expérimentales. Ces études ont été effectuées dans le cadre de laboratoires comprenant à la fois modélisateurs et expérimentateurs, ce qui a permis d'être au cœur d'une collaboration étroite entre les deux types de compétences.

Ce mémoire présente une synthèse, volontairement simplifiée pour permettre je l'espère la lecture à des spécialistes et non-spécialistes de modélisation à l'échelle atomique, de mon travail de recherche effectué au CEA Cadarache depuis septembre 1999. Celui-ci s'organise autour de deux axes : d'une part les développements méthodologiques, l'adaptation et l'implémentation de méthodes et la validation des approximations utilisées pour la description des matériaux nucléaires ; d'autre part l'application de ces méthodes de modélisation à l'étude des matériaux nucléaires sous irradiation. Un curriculum vitae détaillant les différentes fonctions que j'ai occupées, mes activités d'encadrement, de management technique, d'enseignement et d'expertise scientifique, ainsi que la liste de mes publications et communications, sont donnés en fin de document.

Ce mémoire s'appuie sur des références bibliographiques de deux types qui sont indexées séparément. Mes publications sont numérotées et leurs numéros correspondent à ceux de la liste de publications du paragraphe 7 (liste de publications et communications). Celles de la littérature sont indiquées par les trois premières lettres du nom du premier auteur et 2 chiffres de l'année de publication et sont listées par ordre alphabétique dans le paragraphe 5 (bibliographie).

2 Développement, implémentation et validation

Le développement, l'implémentation et la validation de méthodes de modélisation pour l'étude des matériaux nucléaires constituent le premier volet de mon travail de recherche. Il s'agit d'un aspect particulièrement important car les systèmes et phénomènes que nous étudions sont toujours à la limite des possibilités de la modélisation, de par leur spécificité et complexité, et nécessitent des développements et tests particuliers. De tels développements sont effectués dans le cadre du programme de recherche de base de la direction de l'énergie nucléaire du CEA.

Je présente ici trois exemples représentatifs de cet aspect de mon travail, qui constituent chacun une base pour les études de différentes propriétés des matériaux nucléaires : le développement d'un nouveau potentiel empirique pour le SiC ; le développement et l'implémentation d'une méthode de contrôle des orbitales électroniques dans le cadre de la méthode DFT+U afin d'assurer la convergence vers l'état fondamental des systèmes avec défauts et l'effort de validation des méthodes de structure électroniques utilisées pour la description des propriétés du dioxyde d'uranium sous irradiation.

2.1 Développement d'un nouveau potentiel empirique pour le carbure de silicium

Le carbure de silicium est une céramique semi-conductrice présentant une haute température de fusion, une bonne stabilité chimique, ainsi qu'une faible absorption des neutrons et une activation réduite. Grâce à ces propriétés intéressantes, il est un des matériaux de gainage envisagés pour les futurs réacteurs de fission à haute température [GIF02,YVO09] ainsi que pour les réacteurs de fusion [GIA00]. C'est de plus un matériau étudié pour des applications électroniques comme alternative possible au silicium [WIL06]. L'évolution des propriétés électroniques, structurales et mécaniques sous irradiation de plusieurs de ses phases, en particulier la phase cubique 3C et les phases hexagonales 4H et 6H, qui sont les plus stables, est donc étudiée expérimentalement et par modélisation à l'échelle atomique depuis de nombreuses années, aussi bien pour obtenir les données indispensables à sa mise en œuvre, que pour étudier de façon plus fondamentale les défauts induits par irradiation.

J'ai commencé à m'intéresser au comportement du carbure de silicium sous irradiation lors de mon séjour comme "visiting scientist" au MIT en 2002. J'ai continué à étudier ses propriétés depuis mon arrivée au département d'étude des combustibles, aussi bien à l'aide de potentiels empiriques qu'en DFT (voir paragraphes 3.2 et 3.4 sur l'application de ces méthodes au SiC).

L'étude d'un certain nombre des propriétés déterminant le comportement du SiC sous irradiation nécessite en effet le recours à des potentiels empiriques en raison d'une part de la taille des systèmes devant être modélisés mais aussi des temps caractéristiques des phénomènes étudiés, qui sont encore aujourd'hui inaccessibles par les méthodes de structure électronique. La qualité des simulations dépend donc en grande partie de la qualité du potentiel utilisé. Or le carbure de silicium est un matériau covalent et la description de ce type de liaisons, fortement directionnelles et localisées, par des potentiels

empiriques est délicate. De plus, il s'agit d'un matériau mixte, c'est-à-dire comportant deux types d'atomes et potentiellement trois types de liaisons à l'état désordonné : Si-C, mais aussi C-C et Si-Si.

Depuis les années 80, plusieurs potentiels empiriques ont été développés spécifiquement pour les matériaux semi-conducteurs mixtes, dont le carbure de silicium, les plus célèbres étant ceux de Stillinger-Weber [STI85], Tersoff [TER89] et Brenner [BRE90]. Des adaptations ou reparamétrages de ces potentiels pour des applications particulières ont également été faits ces dernières années par plusieurs auteurs, en particulier Devanathan [DEV98] et Erhart et Albe [EHR05]. Le plus utilisé de ces potentiels est probablement le potentiel de Tersoff, qui dépend de l'ordre de liaison, c'est-à-dire de la coordinence effective des atomes, et contient non seulement des termes d'interaction de paires (entre 2 atomes) mais également à 3 corps (dépendant des positions relatives et des angles entre 3 atomes).

Bien que ces potentiels soient relativement fiables pour certaines applications, ils sont, comme tous les potentiels, restreints à des champs d'applications proches de ceux pour lesquels ils ont été paramétrés et peu transférables. Les énergies de défauts ponctuels et énergies seuils de déplacement, grandeurs particulièrement importantes pour l'étude du comportement sous irradiation, sont notamment difficiles à reproduire [LUC05].

Un des objectifs de la thèse de Guillaume Lucas à l'université de Poitiers, que j'ai co-encadrée aux côtés de Laurent Pizzagalli, a donc été le développement d'un nouveau potentiel empirique plus performant pour le SiC basé sur le potentiel EDIP (Environment-Dependent Interatomic Potential), dont la forme analytique a été dérivée de considérations théoriques pour décrire les défauts ponctuels et étendus dans le silicium [BAZ96,BAZ97,JUS98].

2.1.1 Le potentiel EDIP pour le silicium

Le principe de construction de ce potentiel est de partir des caractéristiques des liaisons interatomiques obtenues par des calculs ab initio pour obtenir une forme fonctionnelle, tout en la maintenant relativement simple.

L'énergie totale d'un système est classiquement exprimée (voir équation 1) comme une somme d'énergies à deux corps V_2 représentant les liaisons entre deux atomes i et j et des termes à trois corps V_3 entre trois atomes i , j et k et centrés sur l'atome i représentant les forces angulaires.

$$E_{tot} = \sum_{j \neq i} V_2(r_{ij}, Z_i) + \sum_{j \neq i} \sum_{k > i} V_3(\vec{r}_{ij}, \vec{r}_{ik}, Z_i) \quad (1)$$

La particularité du potentiel EDIP est que ces deux types d'interactions dépendent de l'environnement local de l'atome i à travers son nombre de coordination, ou coordinence, effectif Z_i .

La coordinence d'un atome est calculée comme la somme des contributions de tous les autres atomes du système : un voisin de l'atome i à une distance inférieure à une distance seuil r_{seuil} est considéré comme "entièrement" premier voisin, alors que les autres situés à des distances comprises entre cette distance r_{seuil} et une distance maximale r_{max} ne contribuent que partiellement à la coordinence et que les atomes au-delà de la distance maximale n'y contribuent aucunement (seconds ou nièmes voisins). Les distances r_{seuil} et r_{max} sont choisies pour reproduire la coordination de la structure diamant du silicium, pour lequel la coordinence est 4.

Le terme à deux corps inclut les interactions répulsives et attractives :

$$V_2(r_{ij}, Z_i) = A \left[\left(\frac{B}{r_{ij}} \right)^{\rho} - \exp(-\beta Z_i^2) \right] \exp\left(\frac{\sigma}{r_{ij} - r_{max}} \right) \quad (2)$$

En raison du terme exponentiel factorisé, ce terme disparaît lorsque la distance interatomique atteint la distance maximale r_{max} définie ci-dessus. Il se réduit au terme à deux corps du potentiel de Stillinger-Weber pour de faibles distorsions de la structure diamant, mais la force de liaison est modifiée en fonction de l'environnement local. Cette dépendance, qui peut être reproduite précisément par une fonction gaussienne $\exp(-\beta Z_i^2)$, est tirée de calculs de structure électronique qui ont montré l'affaiblissement de l'interaction attractive et l'allongement des longueurs de liaison avec l'augmentation de la coordinence.

Le terme à trois corps entre des atomes i, j et k contient quant à lui des facteurs radiaux g et angulaires h .

$$V_3(\vec{r}_{ij}, \vec{r}_{ik}, Z_i) = g(r_{ij}) g(r_{ik}) h(\cos \theta_{ij}, Z_i) \quad (3)$$

La forme de la fonction radiale choisie est celle de Stillinger-Weber, elle décroît doucement avec la distance entre deux atomes et devient nulle lorsque cette distance atteint r_{max} . La fonction angulaire dépend fortement de la coordination locale au travers des deux fonctions qui d'une part contrôlent la force de l'interaction et d'autre part l'angle d'équilibre en fonction de la coordination. Les formes de ces fonctions sont là encore tirées de considérations théoriques. Cette spécificité du potentiel EDIP rend possible la description de l'hybridation des atomes dans différents environnements. Si un atome de silicium est tri- ou tétra-coordonné, ses liaisons préféreront être hybridées respectivement sp^2 ou sp^3 avec des angles d'équilibre 120° ou $109,47^\circ$. Les coordinences 2, 5 ou 6 sont également possibles, mais sont pénalisées énergétiquement.

Au total, le potentiel EDIP comporte 13 paramètres ajustables, contre 6 pour le premier potentiel de Tersoff et 8 pour le potentiel de Stillinger Weber. Pour le potentiel du Si, ces paramètres ont été ajustés sur une base de données incluant des résultats expérimentaux et de DFT, en particulier des propriétés du silicium massif (énergie de cohésion, paramètre de maille de la structure diamant, constantes élastiques), des énergies de formations de défauts ponctuels (non relaxés), des énergies de migration et des énergies de fautes d'empilement.

2.1.2 Généralisation du potentiel EDIP pour le carbure de silicium

La généralisation du potentiel EDIP au carbure de silicium présente deux problèmes principaux : celui de la détermination de paramètres pour le carbone et celui des paramètres croisés pour les liaisons Si-C. Afin d'obtenir le meilleur potentiel, deux paramétrages différents ont été effectués et testés, le premier en conservant les paramètres du potentiel EDIP d'origine pour le silicium et en déterminant les paramètres pour le carbone et les paramètres croisés ; l'autre en faisant varier tous les paramètres du C et du Si.

Pour le premier potentiel (A), nous avons gardé les paramètres du potentiel EDIP d'origine pour le silicium puisque ceux-ci ont été testés et utilisés dans de nombreuses études. Seuls les paramètres pour le carbone ont été optimisés et les termes croisés sont calculés en moyennant les paramètres des éléments purs C et Si, de même façon que dans le potentiel de Tersoff. Les paramètres adimensionnels de la fonction de paire et de la fonction donnant la coordinence, qui varient le plus entre le carbone et le silicium, sont calculés grâce à une moyenne arithmétique. Il en est de même pour les paramètres de la

fonction angulaire du terme à 3 corps, et un poids plus important est mis sur l'atome central. Les autres paramètres sont déterminés par moyenne géométrique.

Afin de pouvoir garder les paramètres du potentiel EDIP initial pour le silicium, il a cependant été nécessaire de modifier la distance maximale r_{max} pour les interactions Si-Si. Dans ce premier potentiel, en effet, r_{max} est égale à 3,12 Å, ce qui est légèrement plus grand que la distance entre second voisins dans le SiC. Les atomes de Si ressentent donc non seulement les interactions dues aux C premiers voisins, mais aussi celles dues au Si seconds voisins. Cela conduit à une coordinence effective plus grande que la coordinence quatre attendue et à une discontinuité non physique dans la courbe d'énergie de cohésion au voisinage de la distance d'équilibre du SiC. Pour résoudre ce problème, une fonction corrective réduisant la distance maximale des interactions Si-Si seulement dans le cas d'un environnement mixte Si-C-Si est appliquée à la fonction de coordinence, la fonction de paire et au terme à 3 corps. Une réduction de r_{max} de 0,3 Å permet de supprimer la discontinuité tout en conservant le comportement de l'interaction Si-Si.

Dans le deuxième potentiel (B) au contraire, presque tous les paramètres de la fonctionnelle ont été optimisés, ce qui permet une plus grande flexibilité lors du paramétrage. Seuls les paramètres de la fonction angulaire sont obtenus par une moyenne arithmétique des paramètres des éléments purs. Cela entraîne un nouveau jeu de paramètres pour le silicium. Avec ce nouveau paramétrage, la nouvelle r_{max} pour le silicium est de 2,95 Å et aucune fonction de correction n'est nécessaire.

2.1.3 Détermination des paramètres

Les paramètres des deux potentiels EDIP ont été optimisés en deux étapes successives. Tout d'abord, nous avons utilisé un algorithme de recuit simulé qui permet d'effectuer l'exploration globale d'un espace multi-paramètre en définissant une fonction de coût. Notre fonction de coût incluait une fonction des moindres carrés et un terme de pénalité. La solution obtenue a ensuite été raffinée par minimisation grâce à la méthode du simplexe, qui est bien adaptée pour les optimisations non-linéaires.

La base de données pour l'optimisation des paramètres était constituée de données expérimentales telles que les énergies de cohésion, les paramètres de maille et les constantes élastiques des phases cristallines de C, Si et SiC afin de s'assurer que les propriétés élastiques et structurales de ces matériaux sont bien reproduites par les potentiels. De plus, nous avons biaisé le paramétrage pour améliorer la description des défauts dans le carbure de silicium : les énergies de formation de plusieurs défauts, en particulier l'interstitiel de carbone en position tétraédrique, ainsi que les dumbbells de carbone et de silicium, ont ainsi été ajoutées à la base.

Les meilleurs paramètres pour les potentiels A et B sont donnés dans la référence [12]. Ces deux potentiels ont été testés sur de nombreuses propriétés structurales et énergétiques des phases cristallines, y compris phases haute pression et exotiques, de C, Si et SiC, de la phase amorphe de SiC, ainsi que sur les énergies de défauts ponctuels, à l'aide du logiciel de dynamique moléculaire XMD [RIF04].

2.1.4 Phases cristallines

Les propriétés structurales et élastiques de plusieurs phases du silicium ont tout d'abord été calculées. Pour EDIP A, les résultats sont évidemment les mêmes que pour le potentiel EDIP d'origine. Les propriétés du silicium diamant étant utilisées pour le paramétrage, les 2 potentiels développés, comme les potentiels existants, donnent de bons résultats pour cette phase. Nous avons également étudié plusieurs

autres phases du silicium existant à haute pression ou exotiques, pour lesquelles l'augmentation de la coordinence atomique de 4 vers 6 et 8 entraîne un comportement de plus en plus métallique [CRA94]. Les calculs de DFT montrent de très faibles différences d'énergie entre les différentes phases, ce qui est très difficile à reproduire avec des potentiels empiriques. EDIP B améliore la description des phases de basse énergie et donne des résultats en bon accord avec la DFT. Pour les phases de haute énergie, les paramètres structuraux sont relativement bien décrits par les deux potentiels EDIP, mais les énergies de cohésion sont souvent surestimées, en particulier par EDIP A. Le nouveau paramétrage EDIP B améliore à encore largement la description.

Nous avons ensuite modélisé différentes phases du carbone. A l'état naturel, le carbone est présent sous forme de graphite et de diamant, le graphite étant plus stable de moins de 1 meV que le diamant à température ambiante. Le graphite présente une structure en feuillets liés par des interactions de Van der Waals qui sont difficiles à modéliser en DFT et par des potentiels à courtes distances comme EDIP. Nous avons donc calculé les propriétés du graphite avec une distance inter-feuillets fixée à la valeur expérimentale. Les deux potentiels reproduisent correctement les propriétés des deux phases graphite et diamant, EDIP B permet même d'obtenir le graphite légèrement plus stable. Cependant, le paramètre de maille du graphite est surestimé d'environ 4 %, comme avec les potentiels antérieurs. Enfin, les constantes élastiques du diamant sont en bon accord avec celles calculées en DFT, sauf c_{44} qui est sous-estimée. Dans l'ensemble, les résultats sont similaires à ceux des résultats des potentiels existants. En ce qui concerne les phases de haute énergie du carbone, les deux potentiels et notamment le potentiel B donnent de bonnes structures par rapport aux résultats DFT. Ils surestiment cependant les énergies de cohésion des phases présentant des coordinences hautes, même si les ordres de stabilité sont bien reproduits.

Enfin, les phases 3C, 4H et 6H du SiC, ainsi que deux phases de plus haute énergie, ont été étudiées. Le paramètre de maille et l'énergie de cohésion de la phase 3C sont bien décrits par les 2 potentiels EDIP, ainsi que par les potentiels existants. De plus, les constantes élastiques, surtout celles calculées par EDIP B, montrent un bon accord avec les résultats expérimentaux, même si c_{44} est sous-estimée. Comme cela a déjà été observé pour le C diamant, cela pourrait être dû à la fonctionnelle EDIP et non au paramétrage. Dans l'ensemble, seul le potentiel d'Ehrt et Albe donne de meilleurs résultats qu'EDIP B. Les phases 3C, 4H et 6H du SiC ne diffèrent que par l'empilement des différents plans atomiques mais présentent le même environnement local, et leurs stabilités sont extrêmement proches [KAR94,PAR94]. Les potentiels EDIP ne prenant en compte que les interactions entre premiers voisins, ils ne nous permettent pas de différencier ces différentes phases et les longueurs de liaisons et énergies de cohésion sont strictement égales. Les constantes élastiques de la phase 4H sont cependant en excellent accord avec les valeurs expérimentales. Enfin, les propriétés des phases de haute énergie B1 (structure NaCl) et B2 (CsCl) ont été calculées et comparées aux résultats DFT [KAR96]. On observe que les paramètres de maille et surtout les énergies de cohésion sont surestimés, aussi bien par nos potentiels EDIP que par les autres potentiels. Les potentiels EDIP donnent un volume d'équilibre pour la phase B1 plus grand que pour la phase 3C en clair désaccord avec les résultats expérimentaux. Cette phase est en effet observée pour des pressions supérieures à 100 GPa. Il semble cependant que la mauvaise description des phases de haute énergie de SiC soit un caractère partagé par tous les potentiels empiriques existants.

2.1.5 Défauts ponctuels

Le potentiel EDIP a été développé à l'origine pour améliorer la description des défauts ponctuels et étendus dans le silicium. L'objectif était de conserver cette caractéristique pour le carbure de silicium et d'obtenir une meilleure description que les potentiels existants. Les résultats pour les défauts dans les

phases C et Si sont donnés dans la référence [12]. Je discute ici les résultats obtenus pour la phase 3C du SiC. Les conclusions devraient rester les mêmes pour les phases 4H et 6H vu la similarité des environnements locaux dans les trois phases.

Les énergies de formation des différents défauts considérés (lacunes, défauts d'antisite, interstitiels en positions tétraédriques et dumbbells pour les deux atomes Si et C) obtenus avec les deux potentiels EDIP, ainsi que les valeurs DFT de référence et les résultats des potentiels d'Erhardt-Albe (EA05) [ERH05] et de Tersoff (T89) [TER89], sont données dans le Tableau 1. Lorsqu'un défaut n'a pas été trouvé stable, le défaut obtenu après optimisation est indiqué à la place de l'énergie.

	DFT	EDIP A	EDIP B	EA05	T89
Lacunes					
V_C	3,63	1,25	1,45	1,90	3,88
V_{Si}	7,48	3,98	4,18	4,55	3,29
Antisites					
C_{Si}	3,48	3,01	2,40	2,42	2,20
Si_C	4,02	2,83	2,74	2,48	4,50
Interstitiels de carbone					
C_{TC}	$CC_{\langle 100 \rangle}$	12,15	$CC_{\langle 100 \rangle}$	12,63	7,21
C_{TSi}	$CC_{\langle 100 \rangle}$	8,57	6,40	9,38	4,40
$CC_{\langle 100 \rangle}$	6,31	5,42	4,82	4,78	6,50
$CC_{\langle 110 \rangle}$	6,65	$CSi_{\langle 100 \rangle}$	5,13	9,89	5,68
$CSi_{\langle 100 \rangle}$	6,94	6,05	4,67	8,31	7,69
$CSi_{\langle 110 \rangle}$	$CC_{\langle 100 \rangle}$	$CC_{\langle 100 \rangle}$	$CC_{\langle 100 \rangle}$	4,81	$CC_{\langle 100 \rangle}$
Interstitiels de silicium					
Si_{TC}	7,04	$SiC_{\langle 100 \rangle}$	$SiC_{\langle 110 \rangle}$	17,55	17,67
Si_{TSi}	9,23	$SiC_{\langle 100 \rangle}$	$SiC_{\langle 110 \rangle}$	17,30	15,89
$SiSi_{\langle 100 \rangle}$	9,32	8,88	8,25	20,90	12,52
$SiSi_{\langle 110 \rangle}$	8,11	9,68	$SiC_{\langle 110 \rangle}$	-	12,11
$SiC_{\langle 100 \rangle}$	$SiSi_{\langle 110 \rangle}$	9,29	8,90	14,14	$SiSi_{\langle 110 \rangle}$
$SiC_{\langle 110 \rangle}$	Si_{TC}	9,48	7,78	-	12,39

Tableau 1 : Energies de formation (en eV) des différents défauts considérés obtenus avec les deux potentiels EDIP, ainsi qu'en DFT et avec les potentiels d'Erhardt-Albe (EA05) et Tersoff (T89)

On peut voir dans le tableau ci-dessus que les énergies de lacunes sont en grande majorité sous-estimées par rapport aux valeurs DFT, aussi bien avec les potentiels EDIP qu'avec les potentiels d'Erhardt-Albe et de Tersoff. Mais les potentiels EDIP reproduisent l'ordre de stabilité des deux lacunes et la différence d'énergie importante entre elles. Pour les défauts d'antisite, le comportement obtenu par les potentiels EDIP est qualitativement correct, avec une sous-estimation des énergies de l'ordre de 1 à 1,5 eV par rapport à la DFT. Les énergies de formation des interstitiels de carbone calculées avec les potentiels EDIP sont globalement satisfaisantes : les configurations les plus stables sont les dumbbells $CC_{\langle 100 \rangle}$ ou $CSi_{\langle 100 \rangle}$ avec les autres dumbbells proches en énergie, en bon accord avec la DFT. Et les interstitiels tétraédriques, non stables en DFT, sont soit instables soit hauts en énergie. L'accord sur les défauts carbone est moins bon pour les autres potentiels : le potentiel d'Erhardt-Albe obtient des énergies très différentes pour les différents dumbbells et Tersoff donne comme interstitiel le plus stable l'interstitiel tétraédrique C_{TSi} , qui n'est pas stable en DFT. Enfin, on peut voir dans le Tableau 1 que la description

des interstitiels de silicium est très difficile à l'aide de potentiels empiriques. L'interstitiel de Si le plus stable en DFT, l'interstitiel tétraédrique Si_{TC} , n'est en effet pas stable dans les EDIP A et B, et est extrêmement haut en énergie avec Erhardt-Albe et Tersoff. Les autres interstitiels sont cependant décrits correctement par les deux potentiels EDIP, et la différence en énergie entre les interstitiels de carbone et de silicium calculée avec ces potentiels est en bon accord avec les valeurs DFT, ce qui est encourageant.

Au final, les deux potentiels EDIP développés permettent d'obtenir une meilleure description des défauts ponctuels dans le carbure de silicium que les potentiels de la littérature. Les énergies de formation des interstitiels de C et Si sont en particulier en bon accord avec les valeurs calculées en DFT. Le point noir est l'instabilité de l'interstitiel Si_{TC} . Nous avons essayé de biaiser le potentiel en incluant cette configuration particulière dans la base de données, mais sans succès.

2.1.6 SiC amorphe

Enfin, la structure de la phase amorphe du carbure de silicium obtenue avec les potentiels EDIP développés a été étudiée et comparée avec des résultats de référence obtenus en dynamique moléculaire ab initio par Finocchi et collaborateurs [FIN92], ainsi qu'avec les résultats du potentiel de Tersoff. Les systèmes amorphes considérés ont été obtenus par chauffage et trempe très rapide (vitesse de refroidissement de 10^{15} K.s^{-1}) afin de permettre la meilleure comparaison possible avec les résultats ab initio. Les fonctions de distribution radiale $g(r)$ obtenues avec les différents potentiels après équilibration et moyenne sur plusieurs échantillons, ainsi que les courbes DFT, sont représentées sur la Figure 2.

Comme on peut le voir sur la Figure 2(a), l'environnement local du matériau amorphe donné par les potentiels EDIP A et de Tersoff sont en très bon accord avec les résultats DFT. Des différences apparaissent principalement dans les intensités relatives des deux premiers pics, qui représentent respectivement les liaisons C-C et Si-C : le premier pic est moins intense pour les potentiels qu'en DFT. De plus, la description à moyenne distance obtenue par EDIP A est légèrement meilleure qu'avec le potentiel de Tersoff. Au contraire, des différences importantes peuvent être vues sur la Figure 2(b) entre les fonctions de distribution obtenues avec le potentiel EDIP B et en DFT : les premier et troisième pics, qui correspondent aux liaisons C-C et Si-Si, sont largement plus intenses que le pic Si-C, celui-ci est décalé vers la droite et l'ordre à moyenne distance est mal décrit. En particulier, un pic relativement intense n'existant pas en DFT est visible à $2,4 \text{ \AA}$. La structure amorphe est donc relativement mal décrite par le potentiel EDIP B.

Pour détailler cette analyse, nous avons analysé les fonctions de distributions partielles $g(C-C)$, $g(Si-C)$ et $g(Si-Si)$ (non représentées ici, voir [12]). Les distributions C-C des potentiels EDIP A et Tersoff sont en très bon accord avec les résultats ab initio, aussi bien en ce qui concerne les deux pics principaux (1ers et 2èmes voisins) que la structure à plus longue portée. Le potentiel EDIP B surestime légèrement les distances C-C et l'intensité des deux pics principaux, mais l'accord reste raisonnable. Les distributions $g(Si-C)$ obtenus par les potentiels EDIP A et Tersoff sont également en excellent accord avec les résultats DFT. Elles présentent un premier pic très intense, un deuxième pic plus petit et plus large et un troisième maximum très discret à moyenne distance, ces deux derniers pics correspondant aux configurations C-C-Si et C-Si-Si. Pour EDIP B, au contraire, la distribution est très différente : on observe deux pics plus resserrés et d'intensités similaires. Si le premier pic représente une liaison Si-C allongée, la nature du deuxième pic est plus difficile à déterminer, mais ce pic est certainement à l'origine de la mauvaise description du SiC amorphe par le potentiel EDIP B.

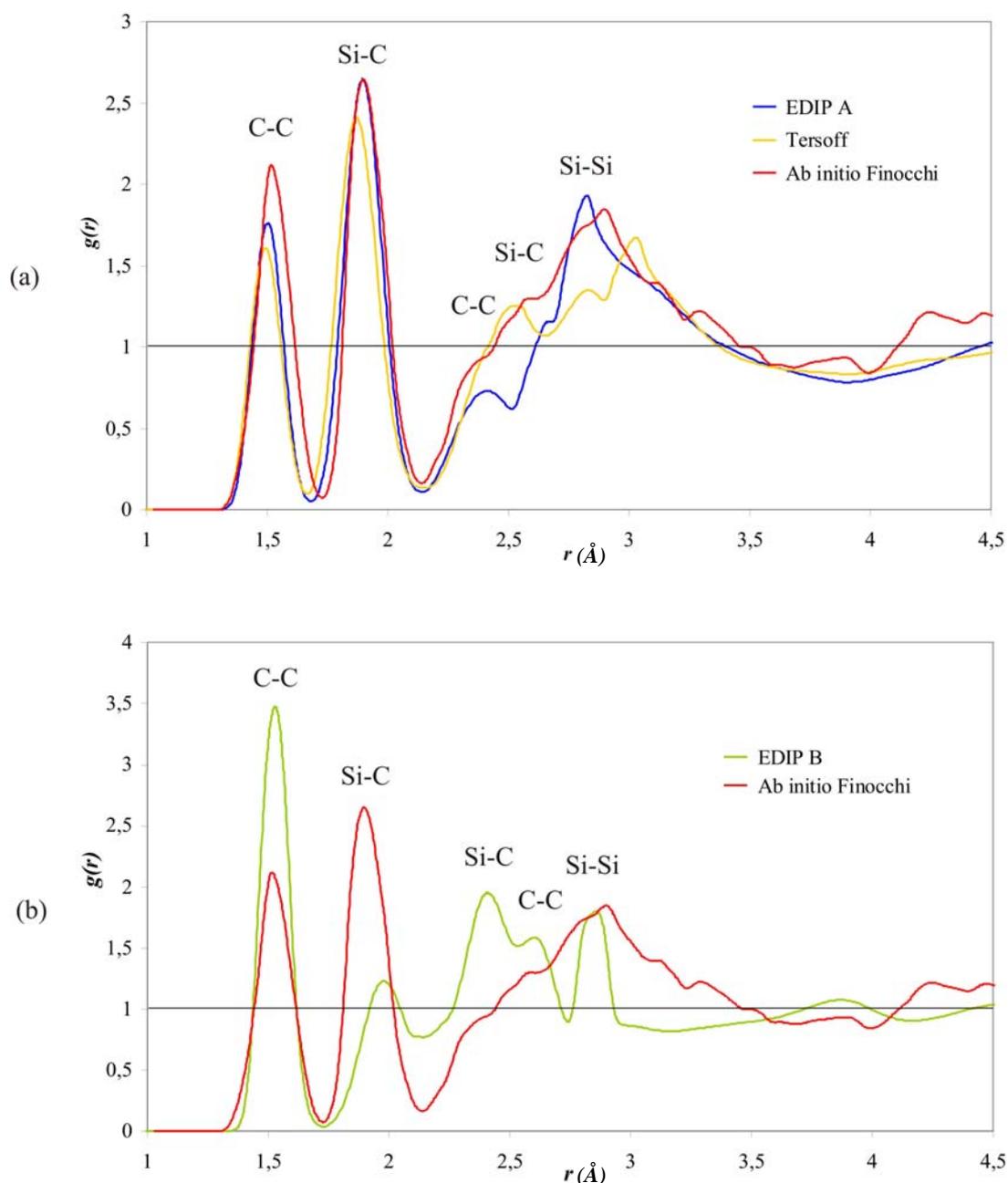


Figure 2 : Fonctions de distribution radiale $g(r)$ obtenues avec les différents potentiels comparées aux résultats DFT (a) EDIP A et Tersoff (b) EDIP B) après équilibration et moyenne sur plusieurs échantillons

Enfin, les distributions partielles Si-Si présentent également des différences entre les trois potentiels. Le premier pic est d'intensité similaire et situé à approximativement à la même distance dans tous les potentiels et en DFT, les distances Si-Si étant légèrement plus longues pour Tersoff et EDIP B. Le pic des seconds voisins, au contraire, est décalé mais surtout beaucoup plus intense que le premier pour tous les potentiels, mais plus particulièrement pour EDIP B, contrairement au pic obtenu en DFT. Pour EDIP B, la distribution disparaît même complètement entre les deux pics. Ces deux caractéristiques, qui sont probablement dues aux distances seuils des potentiels, sont à l'origine du moins bon accord entre les potentiels et la DFT pour les liaisons Si-Si. Le nombre de liaisons Si-Si est cependant relativement faible dans le SiC amorphe, ce qui explique la bonne description obtenues par les potentiels EDIP A et Tersoff malgré ce désaccord.

Nous avons enfin déterminé les coordinences partielles des atomes de C dans la structure avec les trois potentiels en intégrant les premiers pics des distributions C-C et C-Si. EDIP A, comme Tersoff, conduit à des atomes de C de coordinence moyenne totale inférieure à 4, en accord avec les résultats DFT. La proportion de liaisons homonucléaires obtenue (45 %) est très proche de la valeur de référence, ce qui constitue une amélioration par rapport au potentiel de Tersoff. Les coordinences partielles confirment la mauvaise description par le potentiel EDIP B : les atomes de C présentent une coordinence supérieure à 4 et une majorité de liaisons C-C (66 %), en contradiction avec les résultats DFT.

2.1.7 Conclusion

Les deux potentiels EDIP développés pour le carbure de silicium permettent une description précise des phases cristallines, défaut ponctuels et étendus, préservant ainsi l'objectif initial des potentiels EDIP. Plus spécifiquement, le paramétrage B permet une bonne modélisation des comportements des phases haute pression et Guillaume Lucas et Laurent Pizzagalli ont montré ses bons résultats pour la description des dislocations (voir référence [12]). Le potentiel A est, quant à lui, adapté à l'étude des matériaux désordonnés. Ce potentiel sera donc tout à fait approprié à l'étude des effets de l'irradiation, qui incluent la création de défauts structuraux et l'amorphisation.

Ce travail a fait l'objet d'une publication dans une revue à comité de lecture [12] et une présentation sous forme d'affiche dans un congrès.

2.2 Développement de la méthode de contrôle des occupations des orbitales électroniques

Le dioxyde d'uranium UO_2 est le combustible standard pour les réacteurs nucléaires à eau pressurisée qui sont utilisés pour la production d'électricité. Une connaissance précise de son comportement sous irradiation est donc primordiale et les effets d'irradiation dans le dioxyde d'uranium ont fait l'objet d'un très grand nombre d'études expérimentales puis de modélisation depuis le début des années 50. L'application des méthodes de structure électronique à ce matériau a commencé à la fin des années 1990 au CEA [PET98,CRO01] et a depuis pris de l'ampleur, avec une augmentation progressive du nombre de groupes de recherche travaillant sur le sujet dans le monde.

UO_2 est cependant un matériau au comportement complexe, notamment en raison de la forte localisation des électrons $5f$ de l'uranium autour du noyau qui engendre de fortes corrélations entre ces électrons. UO_2 est en particulier un isolant de Mott, c'est-à-dire que son caractère isolant est dû aux interactions électroniques. La théorie des bandes, qui néglige ces interactions et considère une fonction d'onde électronique délocalisée sur tout le réseau cristallin, le prédit faussement comme conducteur et la bande interdite existe entre deux bandes de même caractère ($5f$), au contraire de celle des isolants traditionnels à transfert de charge, qui intervient entre des états du cation et de l'anion.

Les approximations standard de la théorie de la fonctionnelle de la densité, en particulier les approximations de la densité locale et du gradient généralisé, ne permettent pas de prendre en compte cette forte localisation électronique et décrivent les isolants de Mott, dont UO_2 , comme des métaux. Des approximations plus sophistiquées et donc plus coûteuses en temps et ressources de calcul, telles que :

- ♦ les fonctionnelles hybrides [BEC93,ADA99], qui contiennent une partie d'énergie d'échange exacte,
- ♦ la méthode "self interaction correction" [PER81], qui consiste à retrancher explicitement l'auto-interaction d'un électron avec lui-même introduite en DFT pour chaque orbitale occupée,
- ♦ les méthodes basées sur l'ajout d'un terme d'interaction entre les orbitales corrélées à l'Hamiltonien du système, telles que la DFT+U [ANI91] ou la DFT+DMFT [GEO96],

doivent alors être utilisées pour retrouver le caractère isolant de ce type de composés et ont été appliquées aux composés d'actinides. En raison des coûts de calcul associés à ces diverses méthodes, seules la DFT+U et des versions locales des fonctionnelles hybrides [JOL09] sont aujourd'hui utilisables et utilisées pour l'étude de matériaux avec défauts. Les autres méthodes permettent actuellement uniquement l'étude de phases cristallines parfaites [SVA96,KUD02,PET03,PRO07,ROY08].

2.2.1 Le problème des états métastables en GGA+U

Dans le cadre de la thèse de Boris Dorado, que j'ai co-encadrée avec Michel Freyss du LLCC, nous avons donc étudié le comportement des défauts dans le dioxyde d'uranium dans le formalisme DFT+U afin d'améliorer leur description. Cette méthode est cependant plus délicate à mettre en œuvre car, en localisant les électrons, elle crée une anisotropie orbitale qui augmente non seulement fortement le nombre de minima locaux ou états métastables du système (qui correspondent aux différentes façons de placer les électrons sur les orbitales f), mais également la probabilité de converger vers un de ces états

au lieu de l'état fondamental, comme cela a été montré sur d'autres composés fortement corrélés tels que le cérium [SCH01,AMA08], les nitrures de terres rares [LAR07] ou les oxydes de plutonium [JOM08].

La fonctionnelle DFT+U s'exprime en effet comme la somme de la contribution DFT (LDA ou GGA) et d'un terme supplémentaire d'interaction orbitaire de Hubbard entre les électrons corrélés. Cependant, comme une part de cette interaction est déjà prise en compte dans la contribution DFT, il faut retrancher une correction de double comptage, qui ne s'applique également qu'aux électrons corrélés. Il existe deux approximations principales pour le terme de Hubbard : Dudarev [DUD98] et Liechtenstein [LIE95], dont les résultats diffèrent peu sur UO_2 . En ce qui concerne la correction de double-comptage, la plus adaptée aux systèmes contenant des électrons localisés est l'approximation appelée "Fully Localized Limit" [CZY94]. Celle-ci inclut une pénalité très importante aux occupations orbitales partielles et le passage d'un état avec des occupations entières à un autre état avec des occupations entières différentes, qui ne peut se faire que par de telles occupations partielles et par un changement très important des fonctions d'onde, est donc très défavorisé. Le système peut ainsi rester piégé dans un minimum local en fonction du point de départ du calcul. Il est à noter que ce problème n'est pas spécifique à la GGA+U, mais apparaît dans toutes les méthodes qui localisent les électrons, donc également avec la méthode "self-interaction correction" ou les fonctionnelles hybrides.

Ce problème est à l'origine de la dispersion importante observée dans les énergies de formation DFT+U des défauts publiées par différents groupes dans le monde ces dernières années, illustrées sur les défauts impliquant l'oxygène dans le Tableau 2.

	Yun [YUN06]	Iwasawa [IWA06]	Gupta [GUP07]	Nerikar [NER09]	Yu [YU09]	Dorado [DOR09]
Interstitiel O	-3,4	-0,4	-1,6	-1,3	-2,4	- -
Lacune O	7,1	4,5	5,6	5,3	5,06	3,5

Tableau 2 : Energies de formation (en eV) des défauts oxygène, lacunes et interstitiels, calculées en DFT+U par les différents groupes

Ces énergies ont été calculées avec la même approximation (DFT+U), le même formalisme (Dudarev et FLL) et la même méthode de représentation des orbitales (PAW) tels qu'implémentés dans le même code de calcul (VASP), la même valeur du paramètre U et des paramètres de calcul très semblables sur des systèmes de même taille (96 atomes). Les différences observées entre les résultats, qui atteignent plusieurs eV, ne semblent pas du tout compatibles avec la précision que l'on attend de méthodes de structure électronique, même sur des composés complexes comme UO_2 . De plus, nous avons observé lors de notre étude que deux calculs sur des systèmes avec défauts qui paraissaient similaires pouvaient donner des résultats très différents ou que des grandes différences d'énergies apparaissaient lors des redémarrages des calculs effectués pour raffiner la convergence.

Nous avons pu montrer que si on laisse le système converger sans contrôle, l'obtention de l'état fondamental pour UO_2 cristallin n'est pas automatique, mais qu'au contraire on tombe plus souvent sur un des états métastables. Cela est problématique car le principe des méthodes de structure électronique est d'atteindre l'état fondamental par minimisation de l'énergie. De plus, le nombre d'états métastables augmente de façon très importante lorsque la taille du système augmente et que les symétries diminuent. Les différences entre les énergies de défauts obtenues sont dues au fait que les calculs des systèmes avec défauts ont convergé chacun vers des états métastables différents et que les différences d'énergie entre

états sont amplifiées par le nombre important d'atomes d'uranium dans les systèmes avec défauts. Il est donc très important pour obtenir des données énergétiques fiables d'avoir atteint l'état fondamental ou de s'en approcher le plus possible pour des systèmes très complexes.

2.2.2 La solution du contrôle des matrices d'occupation électronique

La solution ultime à ce problème serait de disposer d'un algorithme de minimisation suffisamment robuste pouvant s'affranchir des barrières entre les différents états afin de converger à coup sûr vers l'état fondamental, même dans le cas de la GGA+U. Certains algorithmes efficaces d'exploration globale des espaces des configurations existent et permettent d'obtenir le minimum le plus bas dans la majorité des cas, mais la convergence vers l'état fondamental n'est jamais garantie. De plus, la mise en œuvre de tels algorithmes est délicate et leur disponibilité dans les codes de calcul pour la convergence électronique n'est pas envisagée dans un futur proche.

En attendant un tel algorithme, Gérald Jomard et ses collaborateurs du CEA/DAM [JOM08] ont développé une procédure permettant de déterminer l'état fondamental d'un solide cristallin en GGA+U. Cette méthode, similaire aux techniques mettant en jeu des fonctions d'essai utilisées dans les calculs en orbitales localisées [LEP89, LEP90, DOV09], consiste à effectuer des calculs systématiques en imposant au départ du calcul des occupations différentes pour les orbitales f afin d'obtenir tous les états différents possibles pour une symétrie donnée du système. L'état fondamental est alors l'état de plus basse énergie, correspondant au placement des électrons f sur les niveaux de plus basse énergie. En pratique, on fixe les matrices d'occupation, qui décrivent les occupations électroniques des orbitales corrélées et sur lesquelles agit l'interaction U , pendant les 10 premiers pas du cycle de convergence électronique. Cela permet d'abaisser l'énergie des orbitales remplies et d'augmenter celles des orbitales vides en fonction de la matrice d'occupation imposée. La contrainte est ensuite relâchée et le cycle auto-cohérent est mené jusqu'à convergence. Cette procédure permet de plus d'améliorer grandement la convergence numérique des calculs.

Nous avons, en collaboration avec Gérald Jomard et Bernard Amadon du CEA/DAM, appliqué cette procédure systématique à l'étude du cristal d' UO_2 . Nous avons ensuite implémenté l'initialisation et le contrôle des matrices d'occupations électroniques dans le code VASP et développé une procédure permettant d'atteindre ou d'approcher le plus possible l'état fondamental des systèmes avec défauts.

2.2.3 Etude de UO_2 cristallin avec le contrôle des matrices d'occupation

Le dioxyde d'uranium présente deux phases cristallines à pression standard :

- ♦ une phase fluorine (type CaF_2) paramagnétique au-dessus de 30,8 K
- ♦ une phase antiferromagnétique dérivée de la structure fluorine dans laquelle le sous-réseau oxygène subit une distorsion Jahn-Teller au-dessous de 30,8K.

On s'intéresse ici uniquement à la phase fluorine puisque c'est la phase utilisée industriellement et étudiée expérimentalement au LLCC. Dans cette phase, les atomes d'uranium forment un réseau cubique faces centrées dont les atomes d'oxygène remplissent les sites tétraédriques. Le groupe d'espace de la structure fluorine est $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ et le groupe ponctuel de symétrie du site uranium est O_h .

La fluorine est un oxyde iono-covalent avec un fort caractère ionique et on peut utiliser une représentation purement ionique dans laquelle les atomes d'uranium sont chargés $4+$ et ont pour

configuration électronique $[Rn] 5f^2$, tandis que les atomes d'oxygène sont chargés $2-$ avec une configuration $[He] 2s^2 2p^6$. Les moments magnétiques atomiques des atomes d'uranium sont orientés de manière aléatoire et l'aimantation totale est nulle.

Cet état paramagnétique est cependant difficile à modéliser à l'aide d'une supercellule de taille compatible avec des calculs *ab initio* et on utilise un ordre magnétique approché : on considère un ordre antiferromagnétique colinéaire où les spins des atomes d'uranium changent de signe parallèlement à l'axe z , représenté sur la Figure 3. Cet ordre est également une approximation de l'antiferromagnétisme non colinéaire observé dans la phase basse température. Dans cet ordre magnétique approché, le groupe ponctuel de symétrie de l'uranium est D_{4h} et les orbitales $5f$ se scindent en deux niveaux doublement dégénérés E_u et trois niveaux non dégénérés A_{2u} , B_{1u} et B_{2u} .

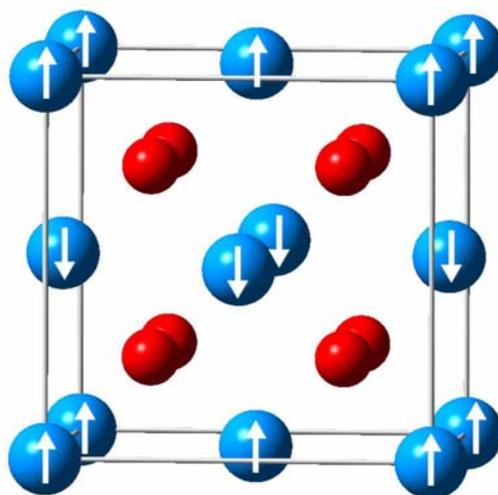


Figure 3 : Structure de la fluorine antiferromagnétique colinéaire. Les atomes d'uranium sont en bleu, les atomes d'oxygène en rouge. Les flèches indiquent les différents moments magnétiques.

Nous avons donc effectué l'étude systématique de tous les remplissages électroniques possibles pour placer les 2 électrons $5f$ de U^{4+} sur les 7 orbitales. Cette étude a été faite pour une supercellule de six atomes. Nous avons tout d'abord utilisé l'approche de Liechtenstein dans le code ABINIT [GON02, TOR08, GON09] qui permet l'initialisation des matrices d'occupation à la valeur souhaitée. Dans tous les calculs effectués, U et J ne sont pas considérés comme des paramètres à faire varier, mais ont été fixés aux valeurs déterminées expérimentalement par Kotani et collaborateurs [KOT92] : $U=4,50$ eV et $J=0,54$ eV. Le couplage spin-orbite a été négligé en raison de l'augmentation non seulement du temps de calcul pour chaque état mais également du nombre d'états qu'il engendre. Une énergie de coupure de 600 eV et une grille de $6 \times 6 \times 6$ points k pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin ont été choisis, ce qui constitue un compromis entre précision et temps de calcul et permet d'obtenir des énergies totales convergées à moins de 10 meV/atome.

Cette étude systématique a été faite en deux étapes successives. Nous avons tout d'abord imposé les 21 matrices d'occupation diagonales correspondant aux différents remplissages possibles si l'on considère indépendamment les remplissages équivalents par symétrie. Neuf états différents ont été obtenus, six isolants et trois métalliques et la différence d'énergie entre l'état le plus bas et celui le plus haut en énergie atteint plus de 3 eV / cellule de U_2O_4 . Nous avons pu vérifier que les matrices identiques par symétrie ont bien convergé vers le même état. Nous avons également observé que certains états obtenus possédaient une matrice d'occupation finale non diagonale différente de la matrice imposée initialement,

c'est-à-dire correspondaient à des combinaisons linéaires d'harmoniques sphériques. Cela montre que cette première exploration n'est pas complète puisqu'elle ne concernait que les matrices diagonales.

En raison du splitting des orbitales $5f$ décrit ci-dessus, les matrices d'occupation non diagonales du système peuvent s'écrire sous la forme générale :

$$\begin{pmatrix} a & 0 & b & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ b & 0 & 1-a & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1-a & 0 & -b \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -b & 0 & a \end{pmatrix}$$

Avec $0 \leq a \leq 1$ et $-1 \leq b \leq 1$, $b \neq 0$

Nous avons donc dans un second temps imposé 40 matrices non diagonales, en faisant varier a et b par pas de 0,25. Cette nouvelle recherche a donné 10 états au lieu de 9 et surtout un nouvel état fondamental 0,02 eV au-dessous de celui obtenu dans la première recherche. Vu l'exhaustivité de l'étude, cet état est l'état fondamental de la phase fluorine si l'on considère les symétries du système. Sa densité d'état, qui présente un gap de 2,3 eV, est en très bon accord avec les données expérimentales [KIL88], ainsi qu'avec les résultats obtenus avec des fonctionnelles hybrides [KUD02,PRO07,ROY08]. Les différents états obtenus classés par ordre d'énergie croissant sont donnés dans le Tableau 3 et les remplissages électroniques pour plusieurs états obtenus sont montrés sur la Figure 4.

Etat	$\Delta E / U_2O_4$ (meV)	Nature
Fondamental	0	Isolant
Métastable 1	23	Isolant
Métastable 2	119	Isolant
Métastable 3	735	Isolant
Métastable 4	1 650	Métallique
Métastable 5	1 673	Isolant
Métastable 6	1 891	Métallique
Métastable 7	2 342	Métallique
Métastable 8	2 640	Isolant
Métastable 9	3 475	Isolant

Tableau 3 : Différents états de UO_2 cristallin classés par ordre d'énergie croissant obtenus en partant de matrices diagonales et non diagonales dans ABINIT

Afin d'obtenir des informations sur la situation en présence de défauts qui abaisseront localement la symétrie du système, nous avons également effectué une dernière exploration en partant des matrices diagonales sans considérer les symétries de la phase fluorine. Cette nouvelle recherche a donné 11 états, tous isolants puisque les orbitales sont maintenant toutes dégénérées. C'est légèrement plus que l'étude avec symétrie et le nouvel état fondamental se situe un peu moins de 10 meV au-dessous de celui obtenu

en considérant les symétries du système. Cela montre qu'abaisser les symétries et lever les dégénérescences des orbitales permet de faciliter l'obtention de l'état fondamental du système, comme cela a déjà été montré par Larson sur les nitrures de terres rares [LAR07]. Mais ce n'est pas forcément une solution adaptée à UO_2 puisque la phase distordue est plus stable à basse température et que l'on tombe sur cette phase si l'on ne considère pas les symétries de la fluorine. Il est à noter que l'état le plus bas obtenu ici n'est pas forcément l'état fondamental puisque nous n'avons pas considéré de matrices non diagonales, mais ce n'était pas notre objectif compte tenu du très grand nombre de calculs à effectuer pour une exploration exhaustive sans symétrie. Le but était de s'en approcher le plus possible et de montrer l'augmentation du nombre d'états lorsque la symétrie diminue, par exemple en présence de défauts.

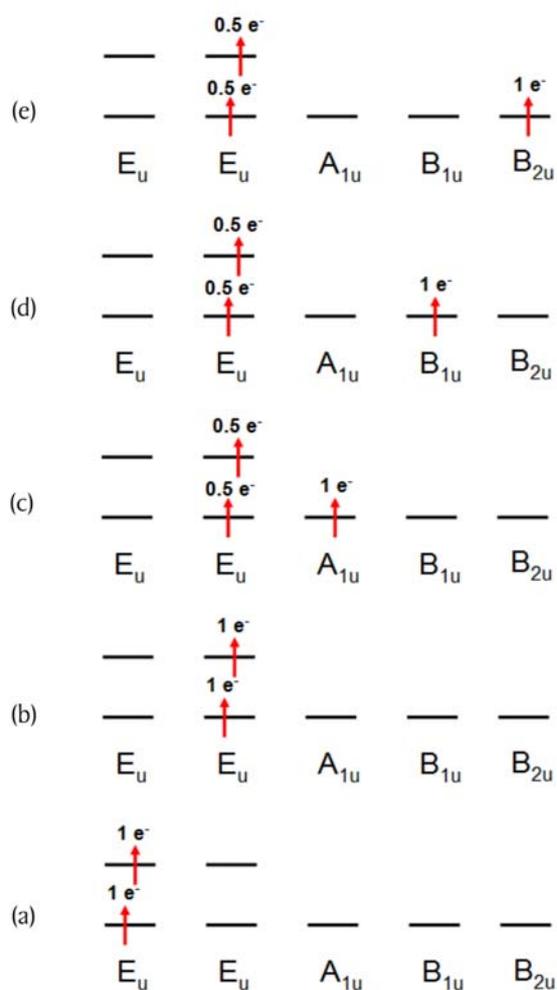


Figure 4 : Remplissages électroniques des orbitales 5f de l'uranium dans (a) l'état fondamental, (b) le premier état métastable, (c), (d), (e) les trois états métalliques

Afin de comparer nos résultats avec ceux de la littérature dans les meilleures conditions, nous avons ensuite effectué la même étude systématique avec le code VASP [KRE93,KRE96a,KRE96b] et l'approche de Dudarev. Cela a dans un premier temps nécessité l'implémentation de l'initialisation et du contrôle des matrices d'occupation dans le code VASP car cette fonctionnalité n'était pas disponible.

Les résultats obtenus sont similaires à ceux obtenus lors de notre première étude avec le formalisme de Liechtenstein. Douze états différents sont trouvés, neuf isolants et trois métalliques, avec des différences d'énergies entre états assez similaires. De plus, les états obtenus par les deux méthodes sont structurelle-

ment identiques. On observe tout de même quelques différences entre les deux approches. En raison des algorithmes de minimisation différents, VASP permet d'atteindre l'état fondamental à partir des matrices diagonales, et une même matrice de départ mène dans quelques cas à des états différents avec les deux approches. De plus, la différence entre l'état fondamental et le premier état métastable est plus importante dans le formalisme de Dudarev dans VASP (87 meV au lieu de 23 avec Liechtenstein). Et surtout les matrices d'occupation de ces deux états sont inversées entre les deux formalismes. Le fait que la matrice d'occupation dépende du formalisme DFT+U montre que leur signification physique n'est pas claire et qu'une méthode permettant des fluctuations entre les états de basse énergie, telle que la DFT+DMFT, pourrait améliorer la description des propriétés électroniques de UO_2 .

Un résultat important de cette étude est que sans contrôle des matrices d'occupation, les calculs utilisant le formalisme de Dudarev permettent d'obtenir au mieux le premier état métastable de la fluorite, et ne permettent jamais d'atteindre l'état fondamental. En fonction de l'état initial, par exemple dans le cas de paramètres de maille trop éloignés des valeurs à l'équilibre, des états de beaucoup plus haute énergie peuvent être obtenus. Cela est illustré sur la Figure 5, qui représente la variation du volume d'une maille de 12 atomes d' UO_2 obtenue avec VASP en fonction de la valeur de U avec et sans contrôle des occupations électroniques.

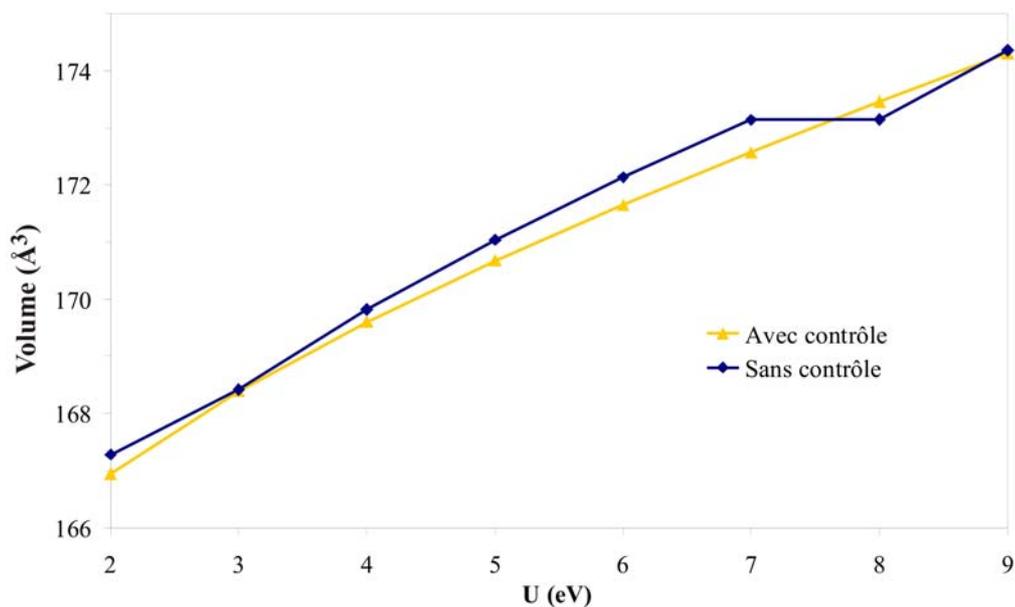


Figure 5 : Variation du volume d'une maille de 12 atomes d' UO_2 en fonction de la valeur de U avec et sans contrôle des occupations électroniques

On peut tout d'abord voir sur cette figure que dans les deux cas le volume de la maille augmente avec U, ce qui est dû au fait que lorsque U augmente, les électrons 5f de l'uranium sont de plus en plus localisés et participent de moins en moins aux liaisons. La courbe obtenue avec contrôle, cependant, augmente de façon régulière, alors que la courbe obtenue sans contrôle présente des singularités caractéristiques du passage d'un état à un autre lors du changement de U.

Nous avons montré que l'état fondamental et le premier métastable présentent des propriétés structurales différentes. Dans le formalisme de Dudarev, le rapport entre les paramètres de maille c et a, non strictement égal à 1 en raison de l'ordre antiferromagnétique selon l'axe z, est supérieur à 1 pour l'état fondamental alors qu'il est plus petit que 1 pour le premier état métastable. Cela a permis de confirmer

que plusieurs études de la littérature [IWA06,DOR09,YU09] avaient bien atteint le premier état métastable de UO_2 cristallin. Dans deux études de la littérature [GUP07, NER09], la cellule a été maintenue cubique artificiellement malgré l'ordre antiferromagnétique, mais les résultats des tests que nous avons effectués dans ces conditions montrent qu'ils ont très probablement obtenu le premier état métastable.

L'erreur résultant de l'obtention du 1^{er} état métastable au lieu de l'état fondamental, qui est égale à 45 meV / atome d'uranium, n'est pas du tout négligeable puisqu'elle correspond à une erreur de 1,5 eV pour les supercellules de 96 atomes (32 atomes d'uranium et 64 atomes d'oxygène) utilisées pour l'étude des défauts. De plus, cette erreur n'est pas forcément la même pour les supercellules parfaites et avec défauts et n'est donc pas compensée automatiquement dans le calcul de l'énergie de formation. Cette erreur, qui diminue toutes les énergies de formation en augmentant artificiellement l'énergie de la référence cristalline, est par exemple à l'origine des énergies fortement négatives obtenues pour l'interstitiel d'oxygène par plusieurs auteurs [YU06, GUP07, NER09, YU09].

2.2.4 Développement d'une procédure pour l'étude des UO_2 avec défauts

Les calculs sur les supercellules avec défauts sont beaucoup plus complexes que ceux sur le cristal parfait en raison du nombre d'atomes important, de la baisse des symétries, mais également des transferts de charge qui peuvent avoir lieu. Notre objectif est donc de s'assurer que l'état fondamental des supercellules avec défauts peut être atteint ou approché le plus possible afin de minimiser l'erreur sur les énergies de formation.

Sans contrôle des occupations, nous avons montré que des calculs partant de configurations initiales différentes donnent presque toujours des résultats différents. Nous avons donc mis au point une méthode systématique en plusieurs étapes.

- ♦ On considère tout d'abord des transferts de charge, c'est-à-dire les créations d'ions U^{3+} et U^{5+} nécessaires pour équilibrer la charge du défaut.
- ♦ On calcule les matrices d'occupation des états fondamentaux des ions U^{4+} , U^{3+} et U^{5+} . Pour U^{4+} , on utilise l'état fondamental obtenu pour le cristal (voir paragraphe précédent). Pour U^{3+} (configuration $[\text{Rn}] 5f^3$) et U^{5+} ($[\text{Rn}] 5f^1$) on utilise l'état fondamental des ions isolés.
- ♦ On détermine alors la structure d'équilibre et l'énergie en imposant comme matrices d'occupations initiales les matrices de l'état fondamental des différents cations. On teste les différentes configurations possibles des ions 3+ et 5+ pour déterminer leur position la plus favorable.

Nous avons effectués de nombreux calculs en partant de matrices d'occupation différentes, ainsi que sans contrôle en partant de fonctions d'ondes aléatoires ou des résultats GGA, et la méthode mise au point a permis dans tous les cas d'obtenir les énergies les plus basses. De plus, les énergies obtenues sont reproductibles d'un calcul à l'autre. Il est cependant important de considérer les transferts de charge lorsqu'on impose des matrices d'occupations. En effet, si on impose des matrices de U^{4+} à tous les atomes, le système reste piégé dans cet état et on n'observe pas la plupart du temps de création d'ions U^{3+} et U^{5+} .

Enfin, comme pour le cristal parfait, les différences d'énergies entre les différents calculs sont du même ordre que les différences d'énergies de formation entre les différents auteurs. Mais l'erreur de 1,5 eV faite sur la supercellule parfaite de 96 atomes n'est pas toujours retrouvée sur la supercellule avec défaut. Les atomes d'uranium à proximité du défaut sont en effet souvent à l'état fondamental car la perte de symétrie au niveau du défaut facilite l'obtention de cet état. Malgré son caractère relativement coûteux,

cette méthode est donc nécessaire pour s'assurer que l'on obtient bien dans tous les cas soit l'état fondamental soit un état très proche en énergie.

Cette méthode est applicable à d'autres composés d'actinides et elle est actuellement utilisée par Michel Freyss pour étudier les propriétés du carbure d'uranium.

Le problème des états métastable est maintenant reconnu par la majorité des équipes travaillant sur UO_2 et deux autres méthodes ont été développées récemment pour contourner le problème des états métastables dans UO_2 :

- ♦ La méthode du "U-ramping", développée par Meredig et collaborateurs [MER10], qui consiste à augmenter très progressivement le U de 0 à la valeur souhaitée en partant pour chaque calcul de la densité de charge du calcul précédent. C'est une méthode également coûteuse en raison du nombre de calculs nécessaires, mais simple à mettre en œuvre. Cette méthode suppose cependant que l'état fondamental obtenu pour les petites valeurs de U soit un bon point de départ pour les plus grandes valeurs de U. Cette méthode a été testée sur UO_2 et sur UC, et elle ne permet malheureusement pas d'atteindre de façon systématique l'état fondamental des systèmes cristallins ou avec défauts. Les calculs restent piégés dans des états plus hauts en énergie que ceux obtenus avec le contrôle des matrices d'occupation.
- ♦ La méthode de "quasi-annealing" développée par Geng et collaborateurs [GEN10], dont le principe, inspiré de la méthode du recuit simulé qui permet d'effectuer des explorations globales des espaces des phases, est d'introduire une fluctuation fictive du potentiel externe afin de "chauffer" le système électronique et de lui éviter de rester piégé dans des états métastables. Cette fluctuation est diminuée progressivement afin de converger vers l'état fondamental. Il s'agit d'une méthode intéressante qui donne les mêmes résultats que le contrôle des matrices d'occupation pour le cristal. Cette méthode ayant été appliquée par les auteurs en LDA+U, il n'est cependant pas possible pour l'instant de comparer les résultats sur les défauts.

Ce travail a fait l'objet de deux publications dans des revues à comité de lecture [11,14], ainsi que de cinq présentations lors de congrès.

2.3 Validation de l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour l'étude d' UO_2 sous irradiation

Puisque les méthodes de structure électronique forment la base de la modélisation multi-échelle et que leurs résultats sont utilisés pour améliorer le caractère prédictif des modèles aux échelles supérieures, il est essentiel de connaître leur précision pour la description des combustibles sous irradiation. Ces méthodes, et en particulier la théorie de la fonctionnelle de la densité, ont été évaluées et utilisées de façon intensive pour l'étude de systèmes solides et moléculaires ces trente dernières années. Ces applications ont montré qu'elles étaient prédictives et précises pour de très nombreux systèmes. L'étude des combustibles nucléaires est cependant délicate et demande des développements particuliers, d'une part en raison de la forte corrélation électronique des composés d'actinides, d'autre part en raison de la complexité des phénomènes induits par l'irradiation, notamment la création de défauts et de produits de fission. Une validation spécifique de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour l'étude d' UO_2 sous irradiation est donc nécessaire et a été entreprise, notamment dans le cadre du projet européen F-BRIDGE [16]. Deux aspects principaux ont été étudiés : la description du matériau UO_2 et de ses défauts et celle des liaisons entre gaz de fission et matrice cristalline.

2.3.1 Description de UO_2 cristallin

Trois niveaux de calcul ont été testés pour le calcul des propriétés du dioxyde d'uranium cristallin : la GGA, la GGA+U et la GGA+DMFT (Dynamical Mean Field Theory) dans le formalisme Hubbard I (le plus simple) [HUB63].

La méthode DFT+U (voir paragraphe précédent) a l'avantage de décrire explicitement les interactions entre électrons corrélés. Néanmoins, c'est une méthode de champ moyen statique si bien que les électrons localisés sont gelés dans une configuration électronique. La méthode DFT+DMFT permet d'aller au-delà. Elle décrit l'état fondamental du système en prenant en compte la possibilité pour les électrons localisés de changer de configuration au sein des orbitales corrélées, et même dans des approximations plus sophistiquées que Hubbard I de sauter vers des orbitales non corrélées ou vers des orbitales d'un atome voisin. La méthode DFT+DMFT décrit donc des corrélations dynamiques. Elle permet de ce fait de décrire des métaux corrélés ainsi que des isolants paramagnétiques tels qu' UO_2 . En revanche, même dans le formalisme de Hubbard I, un calcul DFT+DMFT est environ 30 fois plus lourds qu'un calcul DFT standard.

Les calculs GGA et GGA+U ont été effectués avec la fonctionnelle PBE [PER96] dans le formalisme PAW tel qu'implémenté dans le code VASP sur des supercellules de dioxyde d'uranium comportant 12 atomes. L'ordre antiferromagnétique colinéaire $1k$ a été utilisé comme approximation de l'état paramagnétique de la phase fluorine et le couplage spin-orbite a été négligé. Nous avons utilisé des énergies de coupure comprises entre 500 et 600 eV et une grille de $6 \times 6 \times 6$ points k pour l'échantillonnage de la zone irréductible de Brillouin.

Pour les calculs en DFT+U, nous avons utilisé l'approche de Liechtenstein avec un terme de double comptage de type FLL et avec les valeurs de U et J déterminées expérimentalement par Kotani et collaborateurs (U=4,50 eV et J=0,54 eV) [KOT92]. La méthode de contrôle des occupations orbitales décrite dans le paragraphe précédent a été appliquée.

Les calculs de GGA+DMFT ont été effectués avec la fonctionnelle PBE en PAW dans le logiciel ABINIT par Bernard Amadon sur la phase paramagnétique. Une cellule élémentaire de trois atomes a été considérée avec 104 points k dans la zone irréductible de Brillouin. U-J a été fixé à 4 eV comme en GGA+U et le double comptage FLL a été utilisé.

Les résultats obtenus avec les trois méthodes sont indiqués dans le Tableau 4 et comparés aux valeurs expérimentales [FRI76,KEL87,IDI04].

Méthode	a (Å)	c/a	B (GPa)	C ₁₁ (GPa)	C ₁₂ (GPa)	C ₄₄ (GPa)	E _{co} (eV)
GGA AFM 1k	5,37	1,002	184	318	96	43	23,3
GGA+U AFM 1k	5,537	1,002	194	346	118	58	21,5
GGA+DMFT PM	5,47	1,000	204	-	-	-	-
Expériences	5,47	1,000	207	389	119	60	22,0

Tableau 4 : Paramètres de maille, module de compressibilité, constantes élastiques et énergie de cohésion d'UO₂ calculés par les différentes méthodes et obtenus expérimentalement

Les paramètres de maille obtenus en GGA et GGA+U sont respectivement 1,8 % trop faibles et 1% trop grands par rapport à l'expérience. L'accord est donc raisonnable, et ce malgré la distorsion de la maille induite par l'ordre antiferromagnétique considéré. La GGA donne des résultats corrects pour l'énergie de cohésion (6 % d'erreur) et le module de compressibilité (11 % d'erreur), mais les constantes élastiques sont assez largement sous-estimées. La GGA+U permet d'améliorer largement ces propriétés, même si la constante élastique C₁₁ reste légèrement sous-estimée.

La GGA+DMFT donne un très bon paramètre de maille et un très bon module de compressibilité. Cela est encourageant et semble montrer que la description d'UO₂ peut être améliorée par ce type de méthode. De plus, en dehors de l'amélioration physique dans la description des corrélations, cette méthode, même dans l'approximation Hubbard I, règle le problème des états métastables. Ces bons résultats doivent être confirmés par le calcul des propriétés élastiques et de cohésion et par une étude plus systématique en GGA+DMFT grâce à une résolution plus exacte par Monte Carlo quantique.

Il est difficile de savoir dans quelle mesure les erreurs faites en GGA et GGA+U sont imputables à l'ordre magnétique approché et il serait très intéressant de parvenir à simuler l'état paramagnétique en GGA+U et de faire le calcul GGA+DMFT sur le système antiferromagnétique pour déterminer l'influence de l'ordre magnétique.

La GGA donne donc des propriétés structurales et énergétiques raisonnables pour UO₂ cristallin, mais décrit UO₂ à 0 K comme un métal ferromagnétique avec une bande f au niveau de Fermi, au lieu d'un isolant antiferromagnétique [21]. Ceci est dû à la non prise en compte des fortes localisations électroniques dans ce matériau. La GGA+U combinée au contrôle des occupations électroniques et la GGA+DMFT permettent de corriger ce problème et d'améliorer de façon significative la description de UO₂ cristallin.

2.3.2 Description de UO_2 avec défauts

Pour la description des défauts, seules la GGA et la GGA+U ont été testées. La GGA+DMFT n'est en effet pas utilisable pour l'instant sur des systèmes de taille suffisante pour permettre l'étude des défauts. La validation a été faite sur les défauts oxygène, seuls défauts pour lesquels il existe des données expérimentales relativement fiables. Nous avons considéré uniquement des supercellules neutres, c'est-à-dire où la charge éventuelle du défaut est équilibrée de façon locale.

Excepté la taille du système et le nombre de points k , les paramètres de calcul sont les mêmes que ceux utilisés pour l'étude du cristal. Les calculs ont été effectués sur des supercellules de dioxyde d'uranium comportant 96 atomes et avec une grille de $2 \times 2 \times 2$ points k . Il est difficile de déterminer précisément l'influence de la taille de la supercellule sur les énergies de formation car cela nécessiterait d'effectuer des calculs d'énergie de formation avec une supercellule contenant 192 ou 324 atomes, ce qui n'est pas envisageable actuellement en raison des temps de calcul mis en jeu. Nous avons cependant analysé a posteriori les variations de volume des supercellules induites par la présence des défauts. Les variations observées pour les défauts oxygène, inférieures à 1 %, semblent indiquer que la taille de la supercellule de 96 atomes est suffisante pour accommoder les défauts ponctuels, même si une analyse de la variation de l'énergie en fonction de la taille de la supercellule est également nécessaire.

Nous avons tout d'abord calculé les énergies de formation des défauts. Les expressions des énergies de formation des défauts ponctuels d'oxygène, qui représentent les enthalpies libres des réactions de formation des défauts dans le cristal parfait, font intervenir l'énergie totale du cristal parfait et une référence en énergie pour l'oxygène : l'énergie totale de la molécule de dioxygène O_2 dans son état triplet calculée en GGA en prenant en compte la polarisation en spin. Nous avons calculé l'énergie de liaison de la molécule et nous avons trouvé qu'elle était supérieure d'environ 30 % à la valeur expérimentale. La majorité de cette erreur (2/3) provient de la fonctionnelle GGA PBE que nous avons utilisée [PER96], le reste provenant probablement des données atomiques PAW. Il est malheureusement impossible de dire si l'erreur intervient dans la description de la molécule O_2 ou de l'atome d'oxygène isolé, et donc de déterminer l'influence exacte sur les énergies de formation calculées.

Il existe peu de valeurs expérimentales des énergies de formation dans UO_2 pour la validation des énergies calculées. Les premières sont issues d'une synthèse de différentes expériences d'autodiffusion faite par Hj. Matzke [MAT87, MAT90] à l'aide d'un modèle de défaut ponctuel. Ces expériences n'ont cependant pas été menées dans des conditions expérimentales parfaitement contrôlées et le modèle de défaut utilisé n'incluait pas la prise en compte des transferts de charge, pourtant importants dans UO_2 . Une étude par Clausen [CLA84] a mis en évidence directement les paires de Frenkel d'oxygène au-dessus de 2000 K et l'énergie de formation a été déterminée par analyse d'expériences de diffusion et diffraction de neutrons. Nous comparerons donc plutôt nos résultats à cette dernière valeur. Le Tableau 5 rassemble les énergies de formation des défauts oxygène calculées en GGA et GGA+U, ainsi que la valeur expérimentale de référence.

E_f (eV)	Lacune O	Interstitial O	Paire de Frenkel O
GGA	5,7	-2,2	3,5
GGA+U	5,4	-0,05	5,3
Exp. [CLA84]	/	/	$4,6 \pm 0,5$

Tableau 5 : Energies de formation des défauts oxygène calculées en GGA et GGA+U, ainsi que la valeur expérimentale de référence

On voit dans le tableau ci-dessus que les valeurs obtenues en GGA et GGA+U pour l'énergie de formation de l'interstitiel d'O et par conséquent pour l'énergie de la paire de Frenkel d'oxygène sont assez différentes et encadrent la valeur expérimentale. Même si la valeur GGA+U semble légèrement meilleure, il est difficile de conclure sur la qualité de la description.

Pour préciser notre analyse, nous avons déterminé la modification structurale induite par l'insertion d'un atome d'oxygène en position interstitielle puisque des données expérimentales sont disponibles [TES83]. La mesure des distances entre atomes d'uranium a en effet permis de déterminer une diminution du paramètre de maille en fonction de l'écart à la stœchiométrie x selon la relation suivante :

$$a = 5,4705 - 0,1306 x.$$

En GGA, l'insertion d'un oxygène interstitiel entraîne une réduction de la distance uranium-uranium autour de l'atome interstitiel de 5,41 Å dans la fluorine parfaite à 5,19 Å, ce qui induit une diminution du paramètre de maille à proximité du défaut. Le calcul de la pente associée à la diminution du paramètre de maille en fonction de l'écart à la stœchiométrie donne 0,107, ce qui est en accord raisonnable avec la pente de 0,1306 déterminée expérimentalement. En GGA+U, la distance de liaison uranium-uranium autour de l'atome interstitiel diminue de 5,56 Å à 5,34 Å, ce qui donne une pente de 0,109, pratiquement similaire à celle de la GGA. Cela confirme que les deux méthodes permettent de décrire correctement les propriétés structurales de UO_2 .

Nous avons ensuite calculé les chemins et énergies de migration des défauts oxygène grâce à la méthode "Nudged Elastic Band" (NEB) [HEN00]. Plusieurs précautions ont été prises afin de s'affranchir des problèmes liés aux états électroniques métastables lors des calculs de chemin de migration. Tout d'abord, au début des calculs, nous avons imposé à chaque atome d'uranium les matrices d'occupation de l'état fondamental de la fluorine parfaite. Comme nous l'avons mentionné plusieurs fois, cela permet de s'assurer que les atomes éloignés du défaut sont dans leur état fondamental. De plus, la diffusion d'un atome brise la totalité des symétries dans le cristal. Par conséquent, afin de rester cohérent dans le calcul des barrières de migration, les énergies des états initiaux et finaux ont aussi été calculées sans tenir compte des symétries.

Ces énergies ont permis de déterminer les énergies d'activation associées à la migration qui sont égales à la somme de l'énergie de migration et de l'énergie de formation pour un mécanisme interstitiel (voir paragraphe 3.3.4), et à l'énergie de migration pour un mécanisme lacunaire [KIM81]. Les énergies d'activation à la migration de l'oxygène obtenues en GGA et GGA+U pour les deux types de mécanismes, ainsi que les valeurs expérimentales de référence, sont indiquées dans le Tableau 6.

Mécanisme	Energies d'activation (eV)		
	GGA	GGA+U	Expérimentales
Interstitiel indirect	-1,1	0,88	$0,75 \pm 0,08$ [15]
Lacunaire $\langle 100 \rangle$	1,2	0,67	$0,51 \pm 0,13$ [KIM81]

Tableau 6 : Energies d'activation à la migration de l'oxygène par mécanisme interstitiel et lacunaire calculées en GGA et GGA+U et mesurées expérimentalement

Les énergies d'activation à la migration des défauts oxygène obtenues en GGA et la GGA+U sont très différentes et les valeurs obtenues en GGA sont cette fois relativement mauvaises comparées aux données expérimentales. Au contraire, la GGA+U combinée à la méthode de contrôle des orbitales électroniques permet d'obtenir de très bonnes énergies d'activation, avec une erreur de l'ordre de 0,1 eV par rapport à l'expérience. Ces résultats semblent indiquer que la GGA+U apporte une nette amélioration par rapport à la GGA et permet d'obtenir des informations quantitatives sur la migration des défauts dans UO_2 . Cela devrait permettre d'être prédictif pour les énergies de migration des défauts uranium pour lesquels aucune donnée expérimentale n'est disponible.

2.3.3 Description des liaisons entre gaz de fission et matrice cristalline

Les approximations de la DFT actuellement utilisées pour la modélisation des solides (LDA, GGA, GGA+U) sont locales ou semi-locales, c'est-à-dire que l'énergie en un point dépend de la densité électronique, et éventuellement de sa variation, autour de ce point. Elles ne permettent donc pas de décrire correctement les liaisons dispersives ou de Van der Waals formées entre les gaz rares, qui correspondent à des interactions entre dipôles induits et proviennent de la partie non locale de l'énergie [27]. Cela conduit selon les fonctionnelles, soit à une surestimation très importante des énergies de liaison, soit à des interactions non liantes, comme on peut le voir sur la Figure 4 qui représente la variation de l'énergie de liaison du dimère d'hélium en fonction de la distance de séparation obtenue par différentes fonctionnelles LDA et GGA, ainsi que la courbe exacte [ZHA97].

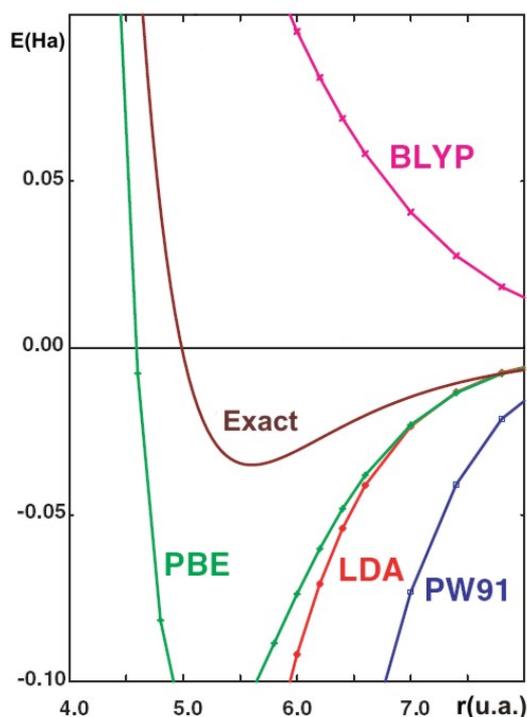


Figure 6 : courbe de potentiel du dimère d'hélium obtenue avec différentes fonctionnelles et comparaison avec la courbe exacte

La validité de la description en DFT des interactions entre gaz rares et atomes à couches électroniques incomplètes est quant à elle mal connue. Peu d'études discutant des résultats DFT sur des composés de

gaz rares et atomes à couches électroniques incomplètes ont été publiées [LUN99,PAN02,SHE02,ZHA06] et elles se concentrent chacune sur des composés particuliers. De plus, de nouvelles fonctionnelles ont été développées depuis ces études. J'ai donc entamé en collaboration avec Valérie Brenner, du CEA/DSM, une étude visant à évaluer la précision de différents types de fonctionnelles (LDA, GGA, meta-GGA, hybrides ou incluant un terme dispersif empirique) pour la description des interactions entre les atomes d'hélium, d'argon, de krypton ou de xénon et les atomes à couche électronique externe incomplète qui composent les matériaux. Cette étude a dans un premier temps été effectuée sur des systèmes modèles qui avaient été synthétisés et étudiés expérimentalement et pour lesquels des calculs post Hartree-Fock très précis étaient faisables : des petites molécules contenant un atome de gaz rare.

Nous nous intéressons aux gaz rares suivants :

- ♦ l'hélium, produit par les désintégrations alpha,
- ♦ le krypton et le xénon, les deux gaz de fission majoritaires,
- ♦ l'argon, utilisé comme traceur de l'hélium dans les irradiations de matériaux en réacteur.

Nous avons effectué une étude bibliographique afin de choisir des composés représentatifs contenant un atome d'hélium, d'argon, de krypton ou de xénon. Deux critères ont été pris en compte pour ce choix : d'une part des calculs de référence par des méthodes post Hartree-Fock avaient été publiés ou étaient faisables et d'autre part ces composés avaient été synthétisés et des données expérimentales étaient disponibles pour valider les résultats des calculs post Hartree-Fock.

On distingue deux types de composés contenant des gaz rares : d'une part les composés d'insertion, où l'atome de gaz rare est inséré entre deux atomes à couches incomplètes à des distances relativement courtes ; d'autre part les composés d'association où le gaz rare est situé en périphérie d'une molécule à couche externe complète. La séparation en deux catégories est justifiée par les interactions différentes entre les gaz rares et leurs voisins dans les deux types de composés. Le Kr et l'Ar forment des composés des deux types. En revanche, seuls des composés d'association ont été identifiés pour l'hélium, et le Xe forme uniquement des composés d'insertion.

Les systèmes considérés, représentés sur la Figure 7, sont donc les suivants :

- ♦ 5 composés d'insertion : HArF [MCD04a,RUN01], FArCCH [MCD04b], HKrCCH [KHR03], HXeCCH [LUN02] et HXeOH [PET99].
- ♦ Les différents isomères de 3 composés d'association [TOC01] : HeHCN, ArHCN et KrHCN.

Les calculs ont été effectués avec les codes moléculaires Gaussian 03 [GAU03] et 09 [GAU09]. J'ai testé plusieurs fonctionnelles de différents types actuellement implémentées dans des codes d'ondes planes, en particulier VASP et ABINIT, que nous utilisons pour l'étude des combustibles nucléaires.

- ♦ 1 fonctionnelle LDA : SVWN [VOS80]
- ♦ 3 fonctionnelles GGA : PBE [PER96], PW91 [PER92] et HCTH [HAM98]
- ♦ 4 fonctionnelles hybrides GGA ou meta-GGA : B3LYP [BEC93], PBE1PBE [ADA99], HSE06 [HEY03,HEY06] et M06 [ZHA08]
- ♦ 1 fonctionnelle GGA incluant une correction dispersive de forme C / R^6 pour les interactions à moyenne et longue portée : B97D [GRI06].

J'ai également effectué des calculs de référence avec les méthodes post Hartree-Fock "Coupled cluster" CCSD et CCSD(T) quand il n'existait pas de résultats à ce niveau de calcul dans la littérature, en particulier pour les composés FArCCH, HKrCCH and HXeCCH et pour l'analyse de la densité électronique.

L'objectif n'était pas de comparer directement les résultats obtenus avec les résultats expérimentaux. Cette comparaison a déjà été faite pour les composés étudiés (voir références ci-dessus) et a montré que la méthode CCSD(T) donne de très bons résultats pour ces systèmes. Le but de l'étude était d'évaluer les résultats DFT par rapport aux résultats CCSD(T) à paramètres de calcul égaux. Nous avons donc choisi des bases d'orbitales de taille suffisante et pris en compte l'erreur de superposition de base quand cela était nécessaire (faibles énergies de liaison), mais la qualité des bases gaussiennes utilisées n'était pas notre priorité puisque les études de matériaux sont faites en ondes planes.

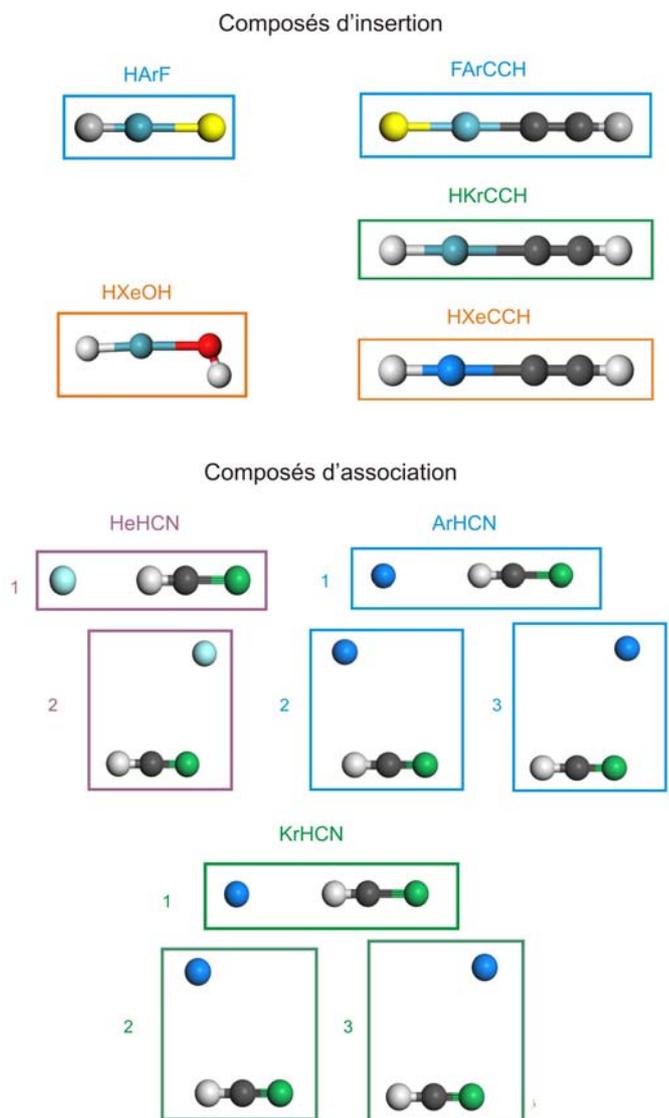


Figure 7 : Composés de gaz rares considérés.

Les atomes d'H sont représentés en blanc, les gaz rares en bleu, F en jaune, C en gris et N en vert.

Au vu des différences des liaisons formées par les gaz rares dans les composés d'insertion et d'association, et donc des différences d'énergies recherchées, des bases plus complètes ont été utilisées pour les composés d'association afin d'obtenir des géométries et des énergies convergées respectivement à $5 \cdot 10^{-4}$ Å et 0,1 meV. Pour les composés d'insertion, l'erreur due à la taille finie de la base est d'environ $5 \cdot 10^{-3}$ Å sur les distances de liaison et de 1 meV sur les énergies. Comme cela est possible pour les éléments légers en orbitales gaussiennes, des calculs tous électrons ont été effectués dans la majorité des

cas. On n'a utilisé un pseudo-potential que pour le xénon [LAJ87] afin de limiter le temps de calcul et d'inclure une partie des effets relativistes qui deviennent non négligeables pour les atomes lourds. La polarisation en spin a été prise en compte pour tous les composés.

Nous avons tout d'abord analysé les géométries obtenues pour les deux types de composés. Pour les composés d'insertion, les liaisons formées par les gaz rares sont relativement courtes : les distances entre le gaz rare et le carbone voisin sont respectivement égales à 1,90 ; 2,29 et 2,35 Å dans FArCCH, HKrCCH et HXeCCH. Les différentes fonctionnelles permettent d'obtenir une précision inférieure ou de l'ordre de 1 % par rapport aux résultats CCSD(T) sur les liaisons n'impliquant pas les gaz rares, ce qui est typique de la précision de la DFT pour les liaisons standard. Pour les liaisons impliquant les gaz rares, la précision obtenue sur les distances et angles de liaison est moins bonne, mais reste raisonnable. L'erreur est dans la grande majorité des cas inférieure à 3 % (soit une erreur absolue inférieure à 0,06 Å), et toujours inférieure à 7 %. Les distances de liaisons sont presque toujours sous-estimées, la plus grande sous-estimation étant observée en LDA, comme on s'y attendait. Les fonctionnelles hybrides n'apportent pas d'amélioration notable par rapport à la GGA.

En ce qui concerne les composés d'association, les liaisons formées par les gaz rares sont plus longues que dans les composés d'insertion, par exemple plus de 3 Å entre le krypton et l'hydrogène dans KrHCN, et les erreurs plus importantes que pour ces derniers. La LDA sous-estime fortement les distances de liaison (10,5 % en moyenne et jusqu'à 22 %). Les fonctionnelles GGA donnent de meilleurs résultats, avec des erreurs le plus souvent inférieures à 4 %, même si certains isomères de ArHCN et de KrHCN ne sont pas obtenus. La fonctionnelle hybride B3LYP donne de très mauvais résultats, avec des erreurs relatives très souvent de plusieurs dizaines de pourcents et M06 donne des résultats médiocres avec des erreurs comprises entre 5 et 16 %. Les fonctionnelles PBE1PBE, HSE06 et B97D donnent des géométries satisfaisantes pour les isomères obtenus, mais ne permettent pas non plus d'obtenir tous les isomères de ArHCN et de KrHCN.

Nous avons ensuite déterminé les énergies de liaison des différents composés par rapport aux fragments neutres (atome de gaz rare et molécule formée par les autres atomes). Le Tableau 7 regroupe les énergies relatives (en eV) des quatre composés d'insertion obtenues avec les différentes fonctionnelles, les valeurs CCSD(T) de référence, ainsi que l'erreur moyenne (en %). Les paramètres pour lesquels les erreurs relatives sont inférieures à 5 %, comprises entre 5 et 10 % et supérieures à 10 % sont indiqués respectivement en noir, orange et rouge.

On voit tout d'abord que les énergies obtenues sont positives, c'est-à-dire que ces composés, s'ils existent, sont moins stables que les sous-systèmes pris séparément et que les différences d'énergie sont importantes (entre 4 et 6 eV). C'est la raison pour laquelle ces composés sont difficiles à synthétiser et n'ont été identifiés que récemment. On observe d'autre part que toutes les fonctionnelles testées sous-estiment les énergies relatives de tous les composés par rapport aux fragments, c'est-à-dire surestiment l'énergie de liaison de ces composés. La surestimation observée en LDA (18 %) est la plus forte, comme attendu. Elle n'est pas complètement corrigée par les fonctionnelles PBE, PW91 et HCTH, qui surestiment les énergies de liaison de façon relativement importante, respectivement de 12,6 %, 11,5 et 6,6 %. Ces erreurs sont cependant systématiques pour tous les composés, et les fonctionnelles GGA donnent donc des résultats qualitativement corrects pour tous ces composés. Les fonctionnelles hybrides donnent quant à elles des résultats très satisfaisants, avec des erreurs sur les énergies inférieures à 3 %. L'ajout d'un terme empirique n'améliore que faiblement les résultats de la GGA.

	FArCCH		HArF		HKrCCH		HXeCCH		HXeOH		Moyenne
	E	$\Delta E/E$	E	$\Delta E/E$	E	$\Delta E/E$	E	$\Delta E/E$	E	$\Delta E/E$	$\Delta E/E$
CCSD(T)	5,54		5,72		5,76		4,33		4,69		
SVWN	4,57	-17,5	4,74	-17,1	4,84	-16,0	3,49	-19,4	3,81	-18,7	-17,8
PBE	4,75	-14,3	5,03	-12,1	5,12	-11,1	3,77	-12,9	4,10	-12,7	-12,6
PW91	4,74	-14,4	5,02	-12,2	5,14	-10,8	3,77	-13,0	4,08	-13,0	-11,5
HCTH	5,09	-8,1	5,34	-6,6	5,43	-5,7	4,02	-7,2	4,44	-6,9	-6,6
B3LYP	5,31	-4,2	5,53	-3,3	5,65	-1,9	4,31	-0,5	4,60	-1,9	-2,4
PBE1PBE	5,37	-3,1	5,59	-2,3	5,63	-2,3	4,25	-1,9	4,61	-1,7	-2,2
HSE06	5,31	-4,2	5,56	-2,8	5,60	-2,8	4,24	-2,1	4,58	-2,3	-2,8
M06	5,53	-0,2	5,78	+1,0	5,59	-3,0	4,15	-4,2	4,49	-4,3	-2,1
B97D	4,99	-9,9	5,28	-7,7	5,36	-6,9	4,00	-7,6	4,30	-8,3	-8,1

Tableau 7 : Energies relatives (en eV) des composés d'insertion obtenues par les différentes fonctionnelles et erreurs relatives (en %) par rapport aux résultats CCSD(T)

Les énergies relatives des isomères des composés d'association HeHCN, ArHCN et KrHCN obtenues avec les différentes fonctionnelles sont données dans le Tableau 8, ainsi que les valeurs de références CCSD(T) tirées de la littérature. Les valeurs sont exprimées en meV, et non en eV comme précédemment. Les paramètres pour lesquels les erreurs relatives sont inférieures à 60 %, comprises entre 60 et 100 % et supérieures à 100 % sont indiqués respectivement en noir, orange et rouge.

	HeHCN1	HeHCN2	ArHCN1	ArHCN2	ArHCN3	KrHCN1	KrHCN2	KrHCN3
CCSD(T)	-3,7	-2,7	-18,2	-16,4	-15,5	-22,2	-19,5	-18,4
SVWN	-24,1	-16,2	-55,9	-42,0	-39,1	-61,9	-47,0	-43,8
PBE	-5,9	-3,8	-12,9	-	-6,5	-15,1	-	-8,1
PW91	-13,1	-11,0	-20,5	-	-14,3	-22,6	-	-8,9
HCTH	-18,1	-16,7	-26,7	-25,6	-23,7	-29,0	-	-25,5
B3LYP	-0,01	0,31	-0,49	-0,03	-0,02	-1,1	-0,1	-0,1
PBE1PBE	-3,9	-2,2	-9,4	-	-4,5	-11,1	-6,7	-5,1
HSE06	-4,4	-2,5	-10,3	-	1,8	-12,1	-	-5,9
M06	-6,4	-6,5	-8,3	-7,8	-7,2	-5,4	-8,4	-6,6
B97D	-6,0	-3,9	-20,4	-	-	-28,2	-22,5	-

Tableau 8 : Energies relatives (en meV) des isomères des composés d'association HeHCN, ArHCN, KrHCN obtenues par les différentes fonctionnelles et résultats CCSD(T)

On voit tout d'abord que les énergies relatives obtenues en CCSD(T) sont négatives, ce qui signifie que les composés sont plus stables que les sous-systèmes séparés. Les différences d'énergie sont cependant très faibles : de l'ordre de quelques dizaines de meV pour ArHCN et KrHCN, et de l'ordre du meV pour HeHCN. La précision nécessaire à une bonne description des composés d'association est donc de l'ordre du meV, précision difficile à atteindre.

Les différentes fonctionnelles permettent bien d'obtenir des énergies négatives dans la très grande majorité des cas. De plus, toutes les fonctionnelles testées sauf B3LYP reproduisent l'ordre des différents isomères et le fait que les composés du Kr sont plus stables que ceux de l'Ar qui sont eux-mêmes plus stables que ceux de l'He. On constate cependant qu'aucune fonctionnelle ne donne des énergies de liaison satisfaisantes pour tous les composés et on observe de grands écarts entre les différentes fonctionnelles (énergies allant de plusieurs dizaines de meV pour VWN à quelques centièmes de meV pour B3LYP), et avec les valeurs de références.

Les résultats des fonctionnelles VWN et surtout B3LYP sont très mauvais avec respectivement une surestimation et une sous-estimation très importantes des énergies de liaison. Dans le cas de B3LYP, ces mauvaises énergies sont directement liées aux mauvaises géométries obtenues. Les fonctionnelles PW91, HCTH and M06 donnent également des énergies de liaison très médiocres. Les fonctionnelles hybrides HSE06 et PBE1PBE donnent de bons résultats pour les composés de l'He, mais beaucoup moins bons pour ceux de l'Ar et du Kr. La fonctionnelle PBE donne des résultats qualitativement corrects pour les composés des trois gaz rares. Elle ne permet cependant pas d'obtenir tous les isomères et surestime l'énergie des composés de l'He mais sous-estime celle des composés de l'Ar et du Kr. Les énergies de B97D sont également satisfaisantes pour les isomères obtenus.

Pour corrélérer les résultats obtenus par les différentes fonctionnelles à la nature des liaisons formées entre les gaz rares et leurs voisins pour les composés d'association et d'insertion, j'ai effectué une analyse de population et calculé les charges partielles sur les atomes par la méthode des charges de Mulliken [MUL55] avec les différentes fonctionnelles et avec la méthode de référence. Même si l'on se doit d'être prudent dans l'interprétation des résultats d'analyse de population puisque le calcul de telles charges atomiques est arbitraire, celles-ci n'étant pas des « observables » au sens de la chimie quantique et si la méthode de Mulliken est une des plus simples, ce type d'analyse peut donner des informations pertinentes sur les transferts de charge dans les systèmes étudiés si l'on compare les résultats de calculs faits avec des bases d'orbitales similaires. Les charges partielles des gaz rares obtenues par les différentes fonctionnelles et avec la méthode de référence sont montrées dans le Tableau 9.

	FArCCH	HKrCCH	HXeCCH	HeHCNI	ArHCNI	KrHCNI
CCSD	0,60	0,30	0,63	0,000	0,000	0,000
SVWN	0,52	0,30	0,54	0,01	0,002	0,01
PBE	0,51	0,26	0,55	0,007	0,001	0,007
PW91	0,51	0,27	0,55	0,007	0,01	0,006
HCTH	0,45	0,27	0,51	0,005	0,001	0,007
B3LYP	0,53	0,34	0,56	0,02	0,000	0,003
PBE1PBE	0,52	0,29	0,57	0,007	0,001	0,007
HSE06	0,53	0,29	0,58	0,007	0,01	0,006
M06	0,56	0,24	0,59	0,007	0,3	0,2
B97D	0,50	0,27	0,55	-0,001	-0,02	-0,03

Tableau 9 : Charges partielles des gaz rares obtenues par les différentes fonctionnelles et avec la méthode de référence

L'analyse des charges partielles montre que, comme on l'attendait d'après les résultats de la littérature, les gaz rares ont une charge positive assez importante dans les composés d'insertion. On a donc bien un partage de densité électronique entre le gaz rare et ses voisins, ce qui explique les résultats corrects de plusieurs fonctionnelles pour ces composés. Cette charge est plus importante pour l'Ar lié au fluor, très électronégatif, que pour le Kr et le Xe liés à H. De plus, la charge est plus grande sur le Xe dans HXeCCH que sur le Kr dans HKrCCH, ce qui est cohérent avec la plus grande polarisabilité du Xe par rapport au Kr. Dans le cas des composés d'association, les charges partielles sur le gaz rare sont nulles, ce qui confirme la liaison faible de type dispersion entre le gaz rare et la molécule à laquelle il est associé. Cela explique les difficultés rencontrées pour décrire ces composés à l'aide des différentes fonctionnelles.

On voit cependant que les charges partielles obtenues par les différentes fonctionnelles pour les composés considérés sont relativement proches des charges de référence. La densité calculée en DFT semble correcte pour tous les composés. On dispose donc d'un test relativement simple (calcul de la densité électronique en DFT) permettant de savoir a priori quelle précision on pourra obtenir sur un composé, même en l'absence de calculs de référence. Il reste maintenant à adapter ce test pour les calculs sur les solides effectués avec des bases d'ondes planes.

2.3.4 Conclusion de l'étude de validation

Les résultats de cette première étude de validation montre d'une part que l'approximation DFT+U, utilisée en contrôlant les occupations électroniques, permet de décrire précisément les propriétés structurales, énergétiques et électroniques de UO_2 cristallin, mais également le comportement des défauts ponctuels dans ce matériau et de fournir des informations quantitatives quant aux propriétés de transport des défauts ponctuels dans le combustible oxyde.

La méthode DFT+DMFT, même dans l'approximation Hubbard I, permet d'obtenir une bonne précision tout en supprimant le problème des états métastables. Le développement des supercalculateurs devrait dans le futur permettre d'étendre son champ d'application. Cette méthode, avec une résolution en Monte Carlo quantique et une détermination ab initio de U, devrait permettre d'être encore plus prédictif.

D'autre part, l'étude de petites molécules contenant des gaz rares a montré que les fonctionnelles GGA et GGA incluant un terme empirique de dispersion décrivent correctement le comportement des gaz rares lorsqu'ils ont avec les atomes à couche électronique incomplète des interactions plutôt fortes impliquant un partage de densité électronique et que les fonctionnelles hybrides améliorent encore la description. En revanche, les résultats de la DFT sont moins bons sur les liaisons de type dispersif formées dans les composés d'association. Aucune fonctionnelle ne donne de résultats satisfaisant pour tous les composés. Les fonctionnelles GGA et les hybrides PBE/PBE et HSE06, cependant, permettent d'obtenir des géométries correctes, même si tous les isomères ne sont pas trouvés stables. De plus, la fonctionnelle PBE permet d'obtenir des énergies qualitativement correctes pour les composés de tous les gaz rares et HSE06 et PBE/PBE donnent des résultats satisfaisants pour l'hélium. L'addition d'un terme dispersif empirique améliore les énergies pour les isomères obtenus. Nous avons montré que la nature de la liaison est plus importante que celle du gaz rare proprement dit et que l'analyse de la densité électronique et des transferts de charge calculés en DFT permet de savoir a priori quelle précision peut être atteinte en l'absence de référence. Ce test doit maintenant être adapté aux systèmes solides.

Ces résultats ont été inclus dans un livrable du projet européen F-BRIDGE [30], fait l'objet d'un rapport interne CEA [26], d'un autre article soumis dans un journal à comité de lecture [19] et de deux présentations lors de congrès. Un deuxième article synthétisant les résultats de l'application de la DFT, de la DFT+U et de la DFT+DMFT à UO_2 est en cours de finalisation avec le CEA/DAM [21].

3 Etude des propriétés de matériaux nucléaires par modélisation à l'échelle atomique

Une partie importante de mon travail de recherche est l'application des méthodes développées ou validées à l'étude des matériaux nucléaires sous irradiation. La première étape de ces études est l'analyse des phénomènes afin de déterminer comment séparer les différents effets et évaluer leurs influences respectives, puis comment la modélisation à l'échelle atomique peut aider à comprendre la physique des systèmes et des phénomènes. Une autre partie importante de ces études est la recherche de la méthode la mieux adaptée au matériau étudié et aux propriétés recherchées, ce qui implique une évaluation continue des nouveaux développements paraissant dans la littérature, afin d'utiliser les méthodes les plus performantes disponibles. Enfin, un des aspects innovants de mon travail est l'emphase sur l'influence de la structure électronique et de la nature des liaisons sur les propriétés, cette approche chimique étant peu développée dans l'étude des matériaux, en particulier nucléaires. Pour chacun de mes projets j'ai travaillé en lien direct avec des expérimentateurs, au sein de mon laboratoire et/ou en collaboration avec d'autres équipes, ce qui m'a permis de jouer un rôle d'interprète entre les développements méthodologiques et les expérimentateurs.

Je décris ici quatre études représentatives de mes activités de recherche : l'insertion de lanthanides et actinides dans des apatites phospho-silicatées ; l'étude multi-échelle du gonflement dû à l'amorphisation après irradiation du carbure de silicium ; l'étude en DFT+U des propriétés de transport des défauts dans UO_2 ; et enfin l'étude par la fonctionnelle de la densité du comportement de produits de fission volatils dans le carbure de silicium.

3.1 Comportement des lanthanides et actinides dans des apatites phospho-silicatées

Cette étude a été effectuée au laboratoire de chimie du conditionnement du département d'étude des déchets. Elle faisait partie des études menées sur la réduction de la nocivité des déchets dans le cadre de la loi sur les déchets nucléaires de décembre 1991. L'objectif final de ces études était de proposer de nouvelles matrices de conditionnement cristallines spécifiques pour les radionucléides (RN) à vie longue séparés garantissant un confinement sur de très longues durées pour la gestion définitive. Il s'agissait d'étudier une voie alternative à la solution de référence combinant séparation poussée et transmutation.

Les recherches menées jusqu'en 2005 avaient pour but la démonstration de la faisabilité scientifique du conditionnement spécifique de radionucléides à vie longue, en particulier les actinides et les produits de fission ayant un isotope à vie longue tels que l'iode, le césium et le technétium.

Il s'agissait de montrer :

- ♦ La faisabilité de l'insertion des radionucléides dans la structure cristalline. Les taux de charge visés étaient de l'ordre de 10 % en masse d'oxyde pour les actinides, 5 % pour le Cs et au moins 10 % pour I et Tc.
- ♦ La durabilité chimique élevée à long terme. Un gain d'au moins deux ordres de grandeur par rapport aux conditionnements de référence (verres) était nécessaire.
- ♦ Le confinement durable sous auto-irradiation.

Cette étape de faisabilité scientifique impliquait la synthèse et la caractérisation physico-chimique, à l'échelle du laboratoire, de matériaux inactifs contenant des isotopes stables (Cs, I) ou des simulants (typiquement des terres rares pour les actinides et le rhénium pour le technétium) des radionucléides ; des expériences d'irradiation externe des matériaux synthétisés ; des analyses sur des analogues naturels ; des études de modélisation atomistique.

J'ai démarré seule l'activité de modélisation sur ce sujet dans une équipe d'expérimentateurs lors de mon embauche au CEA Cadarache en 1999. J'ai donc dû définir un projet de recherche pertinent pour la démonstration de la faisabilité scientifique du conditionnement spécifique, évaluer les besoins en moyens de calculs puis mettre en place ces moyens avant de mener à bien le projet.

Mon projet a consisté en l'étude par la théorie de la fonctionnelle de la densité des mécanismes d'immobilisation à l'équilibre de différents actinides et simulants, uranium, américium, néodyme et cérium, dans des apatites phospho-silicatées dérivées de la fluoroapatite. Je l'ai mené à bien en collaboration avec Mireille Defranceschi, du CEA Saclay.

3.1.1 Les apatites

Les apatites [ELL94,24] sont une famille très abondante et variée de minéraux de formule générale $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$, où Me est un cation métallique de charge 2+, XO_4 un groupe anionique chargé 3 fois et Y un anion monochargé. L'apatite la plus simple et la plus courante est la fluoroapatite de formule $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, dont la maille élémentaire est représentée sur la Figure 8.

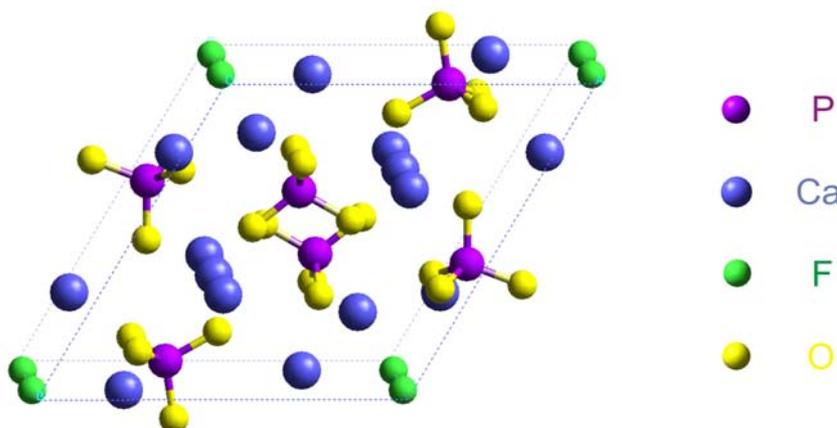


Figure 8 : Maille élémentaire de la fluoroapatite $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$

Les apatites présentent une structure hexagonale, dont les groupes XO_4 constituent le squelette et qui contient trois types de sites : deux sites cationiques distincts présentant des environnements différents contenant respectivement 4 et 6 atomes de Me et un site cationique contenant les atomes Y.

Une propriété très intéressante des apatites est leur structure cristalline très stable particulièrement apte à accepter les substitutions par un grand nombre d'éléments de rayons différents dans chacun des sites Me, X et Y. Le Tableau 10 montre des exemples de cations d'états d'oxydation différents qui peuvent se substituer au calcium dans la fluoroapatite. En particulier, des apatites ayant incorporé dans leur structures des quantités significatives de lanthanides et actinides sur des temps géologiques ont été trouvées dans les mines d'Oklo au Gabon [BRO96], d'où l'idée d'étudier des apatites synthétiques pour le conditionnement de radionucléides issus du retraitement des déchets nucléaires.

Etat d'oxydation	Cation
+I	Na, K
+II	Sr, Ba, Cd, Pb
+III	Al, La, Nd, Ce
+IV	Ce, Th, U

Tableau 10 : Exemples de cations pouvant être substitués au calcium dans la fluoroapatite

Le but de l'étude des matrices apatitiques à l'équilibre était double : d'une part la détermination de la stabilité des différentes matrices dopées en radionucléides et de la nature des liaisons présentes, en particulier entre les radionucléides et leurs voisins, afin d'établir une corrélation entre la nature de ces liaisons et la stabilité du matériau ; d'autre part la comparaison du comportement des actinides et des lanthanides utilisés comme simulants expérimentaux.

J'ai donc déterminé la géométrie d'équilibre, l'énergie de cohésion et la structure électronique des différentes matrices apatitiques dopées en radionucléides. Pour l'analyse de la structure électronique, des cartes de déformation de la densité électronique et des charges atomiques de Mulliken ont été calculées. Même si le calcul de telles charges atomiques est arbitraire, celles-ci n'étant pas des « observables » au sens de la chimie quantique et si la méthode de Mulliken est l'une des plus simples, on peut tirer de la combinaison de ces deux méthodes d'analyse des informations qualitatives utiles pour la comparaison de systèmes similaires.

Les difficultés principales de l'étude résidaient dans la complexité du matériau considéré, dont la maille élémentaire comporte 42 atomes ; le nombre important de configurations possibles des matrices après dopage et enfin le traitement des électrons f des lanthanides et actinides incorporés. J'ai choisi d'utiliser les logiciels CASTEP [CAS00,PAY92,SEG02] et DMol³ [DEL90, DEL00] qui étaient lors du démarrage de l'étude les seuls logiciels incluant des pseudo-potentiels validés pour les lanthanides et actinides considérés [PIC00] et permettant d'étudier en DFT des supercellules de grande taille dans des temps de calcul raisonnables.

3.1.2 Etude de l'incorporation du Nd dans la fluoroapatite

J'ai tout d'abord poursuivi l'étude de l'incorporation du néodyme dans la structure apatitique commencée par Vanina Louis-Achille pendant sa thèse [LOU99, LOU00].

J'ai en particulier comparé les deux modes de substitution par compensation de charge :

- ♦ $2 \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Nd}^{3+} + \text{Na}^+$
- ♦ $\text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Nd}^{3+} + \text{SiO}_4^{4-}$,

qui conduisent respectivement à l'apatite au néodyme de formule $\text{Ca}_8\text{NdNa}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ et à la britholite (apatite silicatée) au néodyme $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5\text{SiO}_4\text{F}_2$, en effectuant une étude systématique de toutes les configurations possibles de ces deux matrices après substitution des RN dans les différents sites non équivalents, soit respectivement 4 et 12 configurations. Les deux modes d'incorporation du néodyme dans la fluoroapatite considérés sont présentés sur la Figure 9.

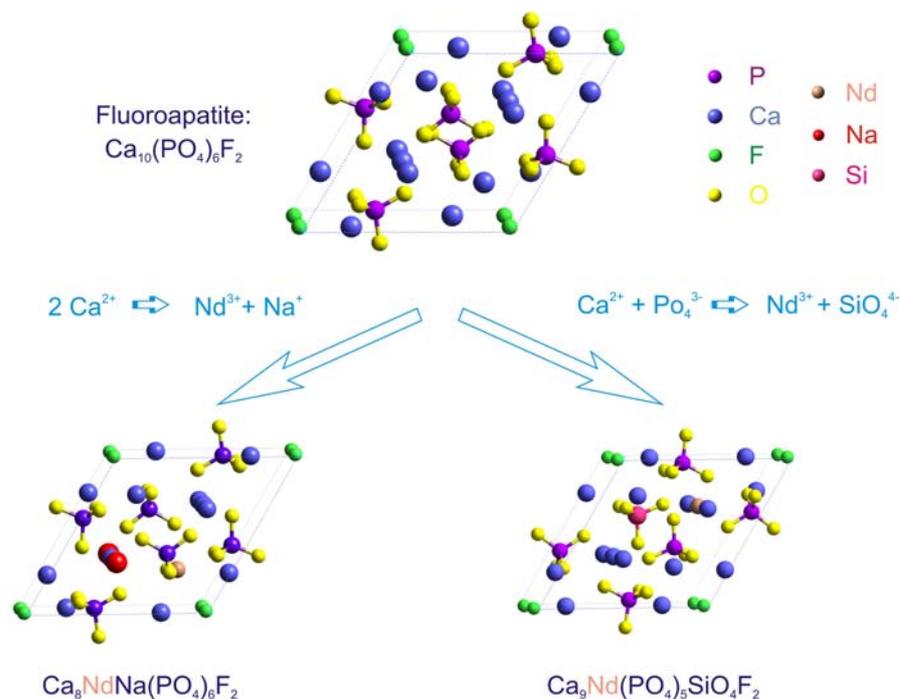


Figure 9 : Deux modes d'incorporation du Nd dans la fluoroapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$

L'analyse des énergies de cohésion montre que l'incorporation du Nd conduit à une large déstabilisation de la matrice par rapport à la fluoroapatite non substituée dans le cas de l'apatite (8,94 eV / maille) mais à une stabilisation dans le cas de la britholite (-4,25 eV). Il est donc énergétiquement plus favorable d'incorporer le Nd dans la structure en compensant les charges par un groupe silicate que par un Na. Les calculs indiquent aussi, en accord avec les dernières observations expérimentales [BOY98], que le Nd se substitue toujours préférentiellement en site 2. En effet, la configuration en site 2 est plus stable que celle avec le Nd en site 1 de 0,11 eV dans l'apatite et de 0,19 eV dans la britholite. Au contraire, la substitution du Na est plus favorable au niveau énergétique en site 1. En ce qui concerne la position du silicate dans la britholite, la configuration la plus stable est celle où la distance entre le Nd et le silicate est la plus faible. Cela indique que la compensation de charge la plus favorable est locale.

L'analyse des géométries d'équilibre montre que l'introduction du Nd et du Na ne déforme pas la structure de la fluoroapatite. Le volume de la maille élémentaire reste approximativement constant après substitution. Le calcul indique d'autre part que les distances moyennes entre Na et ses premiers voisins sont toujours plus grandes que celles entre Ca et ses premiers voisins, conformément à l'ordre des rayons ioniques des différents ions ($\text{Ca}^{2+} < \text{Na}^+$). En revanche, alors que $\text{Nd}^{3+} < \text{Ca}^{2+}$, cette distance diminue dans le cas du Nd substitué en site 1, mais augmente pour une substitution du Nd en site 2. Cette

augmentation de volume et la différence de comportement entre les deux types de sites ne peuvent pas être expliquées uniquement à l'aide de considérations électrostatiques. Ceci indique donc que les liaisons formées par le Nd ne sont pas complètement ioniques.

Le calcul des cartes de densité électronique et des charges de Mulliken permet de préciser cette analyse. Les charges sur le Nd sont très faibles comparées à la charge formelle « 3+ » (légèrement inférieures à 1), ce qui n'est pas le cas pour le Ca (1,56 au lieu de 2). De plus, les charges sur les premiers voisins du Nd sont considérablement plus faibles que sur les voisins du Ca. En particulier, les calculs indiquent une diminution de la charge sur l'atome de fluor lié au Nd en site 2 de 18,6 % dans la configuration la plus stable de l'apatite et de 13,2 % dans la britholite. La liaison Nd–F comporte donc une part relativement importante de covalence. Au contraire, les charges sur les atomes de sodium sont proches de l'unité et les calculs n'indiquent pas de diminution des charges des premiers voisins, ce qui confirme que le sodium forme des liaisons très majoritairement ioniques. En combinant ces résultats aux stabilités relatives des différentes configurations, il semble qu'une certaine proportion de covalence dans la liaison stabilise les structures, tandis que des liaisons ioniques les déstabilisent.

3.1.3 Etude de l'incorporation du cérium et de l'uranium dans la fluorapatite

J'ai ensuite étudié des apatites dopées en cérium et uranium afin de comparer le comportement des lanthanides et des actinides dans la structure apatitique. Ces éléments ont été choisis car ils sont observés aux degrés d'oxydation 3 et 4, ce qui permet également de comparer l'incorporation des ions trivalents et tétravalents dans la structure apatitique. Au vu des résultats de l'étude sur le Nd, seules les compensations de charge de l'incorporation des éléments *f* par des silicates ont été considérées (voir Figure 10). Toutes les configurations des apatites dopées en Ce^{3+} et U^{3+} (12 pour chaque RN) ainsi qu'en Ce^{4+} et U^{4+} (30 pour chaque RN) ont été modélisées.

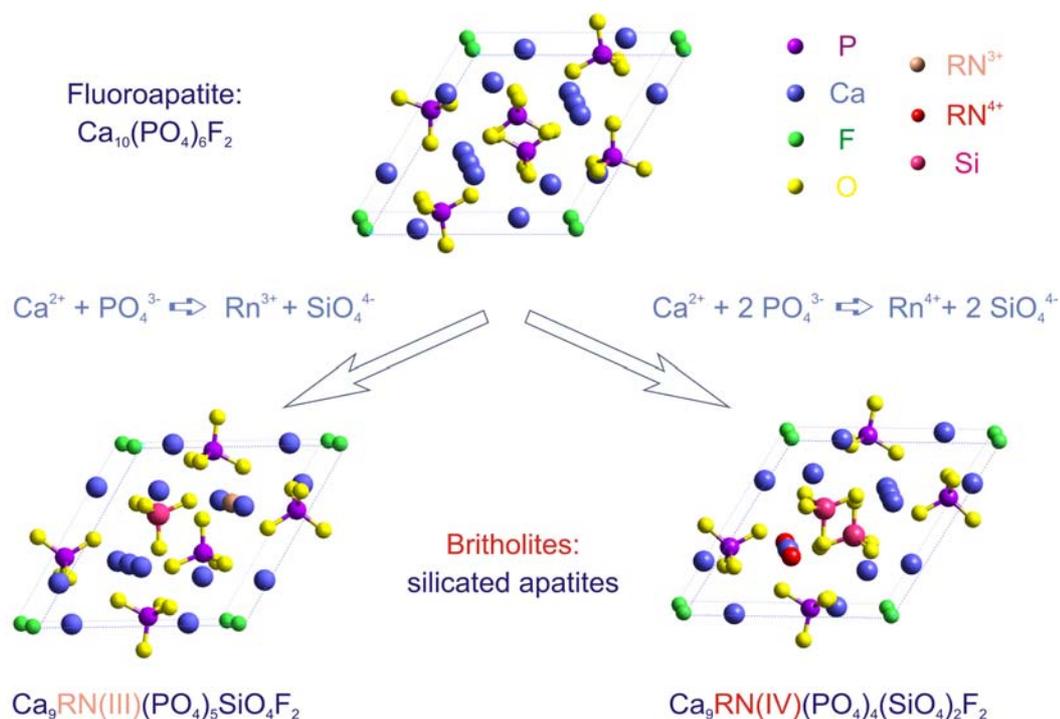


Figure 10 : Modes d'incorporation de radionucléides 3+ et 4+ dans la fluorapatite par compensation avec des groupes silicates

Au niveau énergétique, le calcul indique une stabilisation de la structure par rapport à la fluoroapatite quel que soit l'ion incorporé. Cette stabilisation est cependant plus importante pour les ions tétravalents que pour les ions trivalents. Ce et U sont donc incorporés préférentiellement dans l'apatite comme tétravalents. Enfin, comme dans le cas du Nd, la substitution en site 2 est toujours énergétiquement favorisée et les silicates sont préférentiellement le plus proche possible du RN. En ce qui concerne les géométries, la taille des sites cationiques diminue lors de l'incorporation du Ce et de U, ce qui est conforme à l'ordre relatif des rayons ioniques $\text{Ce}^{4+} < \text{U}^{4+} < \text{Ca}^{2+}$. Au contraire, la plus forte diminution de la taille du site 2 pour U que pour Ce et la différence de variation de volume entre les substitutions en site 1 et site 2 montrent que les liaisons formées ne sont pas purement ioniques. Ceci est confirmé par l'analyse de la densité électronique. La Figure 11 montre les cartes de déformation électronique des britholites dopées en Ce^{3+} et U^{4+} . On peut observer que les cations Ce^{3+} et U^{4+} sont très différents de Ca^{2+} , que la déformation de la densité autour des 2 RN s'étend relativement loin du noyau et qu'elle n'est pas du tout sphérique. Elle présente de plus une alternance de lobes positifs et négatifs, les lobes positifs étant dirigés vers les anions F et O. Ce type de déformation de densité est caractéristique de liaisons avec une proportion de covalence significative. De plus, on peut voir que les lobes sont plus grands pour U^{4+} que pour Ce^{3+} .

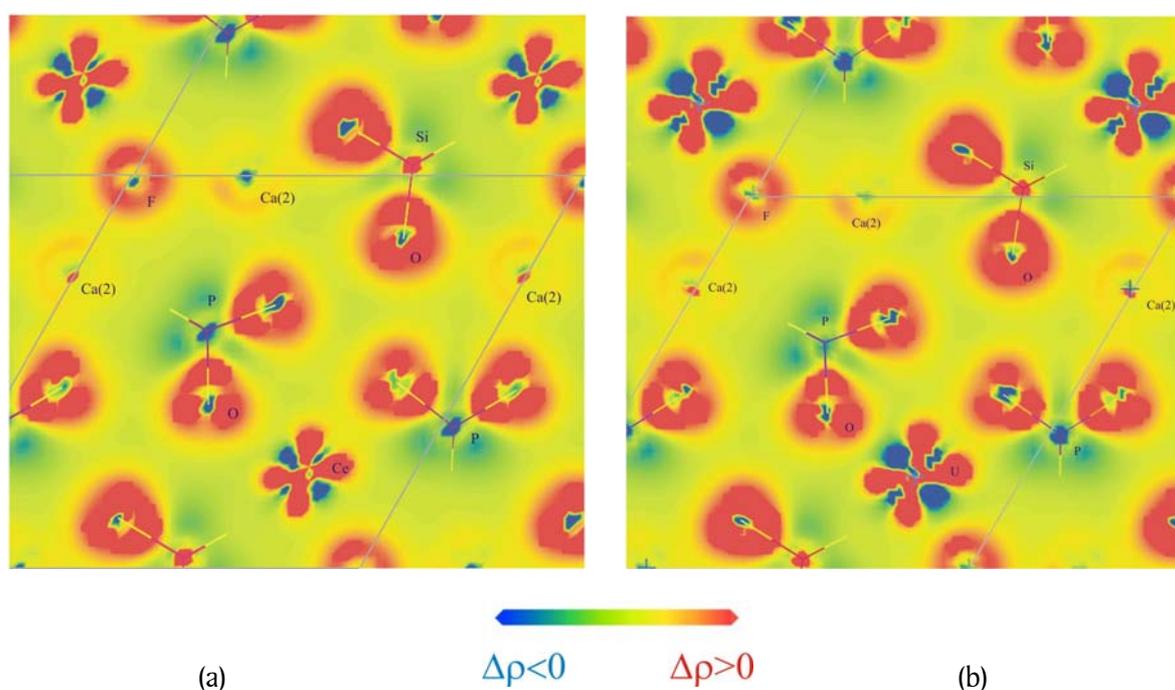


Figure 11 : Cartes de déformation de densité électronique dans le plan (001) des britholites dopées en (a) Ce^{3+} et (b) U^{4+}

Pour confirmer ces résultats, nous avons calculé la différence entre la charge formelle du radionucléide et la charge de Mulliken, ainsi que le pourcentage de diminution de la charge du F lié au radionucléide substitué en site 2. Ces données sont rassemblées dans le Tableau 11.

On observe pour les quatre cations des charges significativement inférieures aux charges formelles, ce qui confirme que les liaisons formées par les deux RN sont partiellement covalentes. Les résultats indiquent également que le transfert de charge est plus important, d'une part pour U que pour Ce, d'autre part pour les ions 4+ que pour les ions 3+, ce qui est directement corrélé aux stabilités relatives observées.

La relation entre la covalence des liaisons et la stabilité de la structure semble donc se confirmer. De plus, on montre que les actinides forment des liaisons avec un caractère covalent plus marqué que les lanthanides dans les solides, ainsi que cela a été montré en solution [GUI04].

	Ce ³⁺	Ce ⁴⁺	U ³⁺	U ⁴⁺
ΔQ_{RN}	1,40	2,26	1,82	2,71
ΔQ_F (%)	7,3	12,6	12,6	19,9

Tableau 11 : Différence ΔQ_{RN} entre la charge formelle du radionucléide et la charge de Mulliken et pourcentage de diminution ΔQ_F de la charge du F lié au radionucléide substitué en site 2.

Enfin, un résultat important est que les comportements du cérium et de l'uranium dans la structure apatitique à l'équilibre sont similaires au niveau énergétique, géométrique et électronique. Le cérium semble donc être un bon simulant de U.

3.1.4 Etude de l'incorporation de l'américium dans la fluoroapatite

Enfin, j'ai étudié des britholites dopées en américium au degré d'oxydation 3. Les résultats obtenus sont très similaires à ceux des trois autres radionucléides considérés et confirment les conclusions précédentes. La substitution de l'Am est plus favorable en site cationique 2 et le groupement SiO₄ se place également préférentiellement le plus proche possible de l'Am. On observe une stabilisation de la britholite lors de l'incorporation de l'Am comme pour les autres RN étudiés et cette stabilisation est plus importante que dans le cas du Nd. L'analyse de la densité électronique révèle une charge très faible pour l'Am, environ 0,66, soit une charge plus faible que pour le Nd, ce qui indique un degré de covalence significatif des liaisons formées entre l'Am et les cations voisins. Ces résultats sont très similaires à ceux obtenus sur le cérium et l'uranium et confirment la corrélation entre covalence de la liaison et stabilité de la structure. De plus, les britholites au Nd et Am ont des propriétés similaires à l'équilibre, le néodyme semble donc un bon simulant pour l'américium.

Les résultats de ce travail ont été inclus dans le rapport de faisabilité scientifique sur les nouvelles matrices de conditionnement des radionucléides à vie longue rédigé dans le cadre de la loi de 1991 sur la gestion des déchets nucléaires [25], et ont fait l'objet de deux publications dans des journaux à comité de lecture [8,9] et de cinq présentations dans des congrès.

3.2 Etude multi-échelle du gonflement dû à l'amorphisation après irradiation du carbure de silicium

Comme je l'ai indiqué dans le paragraphe 2.1, le carbure de silicium est envisagé comme matériau de gainage pour les réacteurs à haute température. Le gonflement sous irradiation est un problème important pour ces matériaux car il affecte considérablement leurs performances. Plusieurs phénomènes à plusieurs échelles contribuent à ce gonflement : la création de défauts ponctuels, l'amorphisation locale, la création de vides intra ou intergranulaires, la formation de gaz... Malgré les nombreux articles consacrés au gonflement des céramiques nucléaires (voir l'article de revue [WEB98]), le gonflement dû à l'amorphisation avait peu été étudié et était au début de notre étude le phénomène le plus mal connu à l'échelle atomique. Des résultats expérimentaux avaient été publiés sur le carbure de silicium [BOL95, NIP97], mais aucune interprétation satisfaisante n'existait permettant d'expliquer l'évolution du gonflement en fonction de la fraction de matériau amorphisé. Afin de mieux comprendre les mécanismes impliqués, nous avons étudié le gonflement du SiC cubique à la fois à l'échelle atomique par dynamique moléculaire classique et à l'échelle microscopique par un modèle élastique.

Ce travail a commencé en collaboration avec Antonino Romano, alors en thèse, lors de mon séjour en tant que "visiting scientist" au Massachusetts Institute of Technology en 2002 dans le cadre de la Bourse Joliot-Curie attribuée par le CEA et a continué lorsque j'ai rejoint le LLCC dans le cadre du stage post-doctoral de Fabienne Ribeiro. Il a notamment impliqué une modélisation originale de la création par l'irradiation de zones amorphes dans le matériau, le développement d'un modèle élastique simplifié et l'introduction de deux définitions distinctes d'un atome amorphe, afin de comparer les résultats obtenus à l'échelle atomique d'une part avec les résultats expérimentaux et d'autre part avec les calculs élastiques.

3.2.1 Simulation de l'effet de l'irradiation : amorphisation locale

Dans cette étude, nous avons supposé que l'irradiation n'induit que de l'amorphisation et que le processus a lieu en deux étapes : (1) création d'une zone désordonnée à volume constant, (2) relaxation du volume et gonflement. En raison de la taille des systèmes à considérer pour étudier l'amorphisation et du temps de relaxation nécessaire pour observer le gonflement, l'étude par dynamique moléculaire *ab initio* était impossible et nous avons choisi l'un des meilleurs potentiels empiriques disponibles au début de l'étude pour le SiC : celui développé par Tersoff [TER89], qui permet une description correcte des phases cristallines [TER89] et amorphes [TER94] du SiC. Les simulations ont été effectuées dans un premier temps avec un code développée au MIT [LI97], puis avec le code libre XMD [RIF04].

La zone amorphe a été introduite dans le matériau de différentes façons :

- ♦ introduction par « couper/coller » d'une zone amorphe de même densité que le cristal dans le système totalement cristallin,
- ♦ fonte et trempe *in situ* de la zone centrale du système afin de créer une interface plus à l'équilibre que par la première méthode
- ♦ interversion aléatoire d'atomes de Si et C, c'est-à-dire création de défauts d'antisites, dans la zone centrale, afin de simuler une amorphisation « chimique ».

De plus, des formes cubiques et sphériques de zones amorphes ont été considérées. Des fractions amorphes allant de 1 à 60-70 % ont été considérées en fonction de la forme de la zone amorphe. Deux exemples de systèmes obtenus, l'un avec une zone amorphe cubique coupée/collée et l'autre avec une zone sphérique fondue et trempée in situ, sont représentés Figure 6. Les petites et grandes sphères représentent respectivement les atomes de C et de Si et les couleurs permettent de différencier les différentes coordinences des atomes (nombre de premiers voisins) : le bleu représente les atomes de coordinence 4, coordinence normale du cristal, alors que les sphères rouges et vertes montrent respectivement les atomes de coordinences cinq et trois.

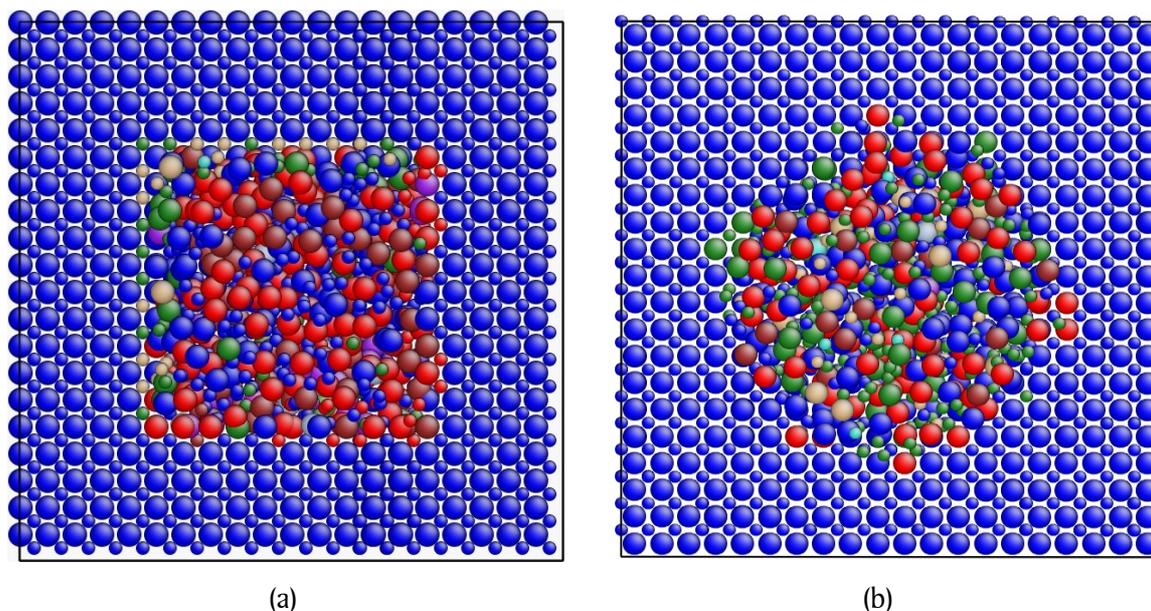


Figure 12 : Deux exemples de systèmes considérés

(a) zone amorphe cubique coupée/collée et (b) zone sphérique fondue et trempée in situ. Les petites sphères représentent les C, les grandes Si ; les sphères bleues, rouges et vertes représentent les atomes respectivement de coordinence 4, 5 et 3.

Les systèmes obtenus ont alors été relaxés à température et pression constantes (ensemble thermodynamique NPT) afin de permettre la relaxation vers le volume d'équilibre.

3.2.2 Définitions de la fraction amorphe

Le but de notre étude est de déterminer le gonflement défini par la variation relative entre les volumes finaux et initiaux $\Delta V/V_0 = (V_f - V_0)/V_0$ en fonction de la fraction amorphe introduite. Il est donc crucial de déterminer la quantité de matériau amorphe introduite. Il n'existe cependant pas de définition équivoque d'un atome amorphe, l'état amorphe étant essentiellement une propriété collective d'un système contenant un grand nombre d'atomes. Nous avons décidé d'utiliser deux définitions différentes, qui ne nous paraissent pas strictement équivalentes.

Une première fraction amorphe, appelée fraction amorphe de réseau, $f_a(\text{réseau})$, est basée sur l'analyse de la position des atomes par rapport à leur position idéale dans le réseau cristallin après relaxation en volume. On considère comme amorphe tout atome déplacé de plus de 0,16 Å par rapport à cette position idéale. Cette distance seuil a été déterminée en calculant la distribution des positions atomiques dans un échantillon purement cristallin à 300 K, représentée Figure 13. On voit en effet qu'à cette

température le déplacement des atomes de leur position idéale dû à l'agitation thermique par rapport à leur position idéale est majoritairement inférieur à $0,06 \text{ \AA}$ et pratiquement toujours inférieur à $0,15 \text{ \AA}$. Cette définition devrait en théorie sous-estimer la fraction amorphe puisqu'un atome « amorphe » peut par hasard être dans un site du réseau. En pratique, $f_a(\text{réseau})$ est égale à 99,9 % pour un échantillon complètement amorphe obtenu par chauffage et trempé. L'objectif de cette définition est de permettre une comparaison directe avec les résultats expérimentaux obtenus en spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford canalisée (Rutherford backscattering spectroscopy d'où le sigle RBS) sur des échantillons de SiC irradié. Dans cette technique, on aligne le cristal avec le faisceau d'ions incident et le rendement de rétrodiffusion dépend du nombre d'atomes situés en dehors de leur site dans le réseau. La fraction amorphe déterminée par les expériences RBS dépend donc du même critère géométrique que $f_a(\text{réseau})$.

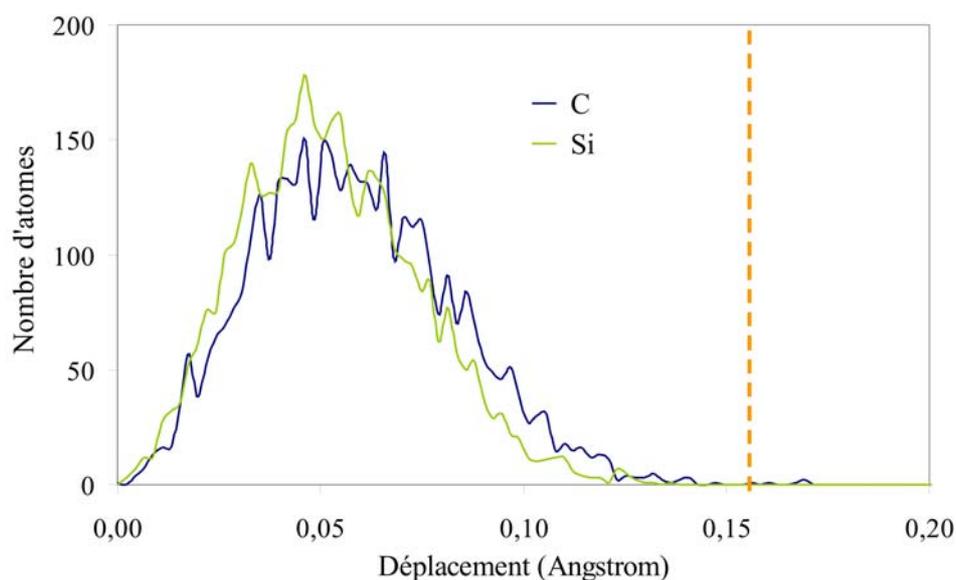


Figure 13 : Distribution des positions atomiques dans un échantillon cristallin de SiC cubique à 300 K

La seconde définition, appelée $f_a(\text{coordination})$, est basée sur le calcul des coordinences atomiques. Ces coordinences sont calculées grâce à des distances seuils de liaison issues de l'analyse des longueurs de liaisons dans différents systèmes Si-C. On considère que l'on a des liaisons respectivement C-C, C-Si et Si-Si lorsque les deux atomes impliqués sont distants de moins de 1,70 ; 2,10 et 2,80 \AA . Les atomes formant exactement 4 liaisons Si-C sont alors considérés comme cristallins, tous les autres étant amorphes. Nous avons vérifié que la prise en compte des angles de liaison ne modifie pas la valeur de $f_a(\text{coordination})$. Cette définition d'un atome amorphe ou cristallin semble la plus physique puisqu'elle est basée sur les interactions interatomiques et les liaisons qui sont à l'origine des propriétés des matériaux. Elle n'est cependant pas parfaite non plus puisqu'un atome qui présenterait une première sphère de coordination idéale, mais aucun ordre dans ses seconds voisins serait à tort considéré comme cristallin. En pratique, $f_a(\text{coordination})$ est égale à 96 % pour un échantillon complètement amorphe obtenu par chauffage et trempé. La fraction amorphe de coordination nous a permis de comparer les résultats de dynamique moléculaire classique avec ceux du modèle élastique puisque dans ce modèle la zone amorphe diffère de la partie cristalline uniquement par sa densité et ses constantes élastiques. Ces propriétés dépendent de la structure cristalline et de la nature des interactions, soit essentiellement de la coordinence des atomes du système. Cette fraction amorphe est calculée avant relaxation du système en volume pour coïncider avec celle considérée dans le modèle élastique.

3.2.3 Modèle élastique

Avec Etienne Castelier du Laboratoire de simulation du combustible, nous avons étudié dans le cadre de la théorie élastique le cas simplifié d'une sphère de matériau amorphe incluse dans une sphère de matériau cristallin sans tension d'interface entre les deux, le système complet étant soumis à une pression extérieure nulle. De plus, les deux types de matériaux sont considérés homogènes et isotropes, deux approximations raisonnables pour le SiC cubique.

Avant la relaxation en volume, les densités des deux parties sont égales à la densité du système cristallin. Après relaxation, la densité de la phase amorphe diminue, ce qui induit une pression dans la sphère amorphe et donc un gonflement du système complet. Ce gonflement peut être calculé en résolvant l'équation d'équilibre du système et exprimé en fonction de la fraction amorphe avant relaxation, des densités d'équilibre et des modules de compressibilité des matériaux cristallins et amorphes, ainsi que du module de cisaillement du cristal. Les détails du modèle développé sont donnés dans la référence [7]. Pour que la comparaison entre les calculs à l'échelle atomique et le modèle élastique ait un sens, nous avons utilisé comme paramètres de ce modèle les valeurs calculées par dynamique moléculaire avec le potentiel de Tersoff. Les paramètres pour le matériau amorphe ont été calculés pour un échantillon obtenu par chauffage puis trempe.

3.2.4 Gonflement en fonction de la fraction amorphe de réseau et comparaison avec les résultats expérimentaux

Nous avons donc calculé le gonflement $\Delta V/V_0$ en fonction de la fraction amorphe de réseau pour les différents échantillons étudiés. Nous avons tout d'abord observé que tous les échantillons comportant une zone amorphe obtenus par chauffage et trempe (coupés/collés, ou in situ, zone amorphe sphérique ou cubique) présentent des comportements similaires mais différents de ceux des échantillons amorphisés chimiquement. Nous ne discutons dans la suite que des échantillons comportant une zone amorphe sphérique obtenue soit par chauffage et trempe soit par amorphisation chimique.

La Figure 14 montre l'évolution du gonflement en fonction du désordre créé dans nos simulations et dans les expériences d'irradiation aux ions de Nipoti [NIP97]. Pour la courbe expérimentale, le gonflement est déterminé par mesure de la différence de hauteur entre la partie irradiée et la partie non irradiée et est exprimé en nm. Le degré de désordre est exprimé comme l'intégrale des atomes déplacés et est donné dans la même unité. Cette intégrale est obtenue à partir des spectres RBS à l'aide de différentes approximations et est proportionnelle à la fraction de matériau amorphe.

Les trois courbes de la Figure 14 présentent deux régimes linéaires avec des pentes différentes. Les valeurs relatives des deux pentes pour la zone amorphe obtenue par chauffage et trempe sont en bon accord avec les valeurs expérimentales, avec une pente plus faible pour les petites fractions amorphes que pour les grandes fractions amorphes. Ce n'est pas le cas pour les échantillons comportant une zone amorphisée chimiquement, pour laquelle le gonflement augmente plus vite pour les petites $f_a(\text{réseau})$ que pour les grandes. Le fait que l'amorphisation par chauffage et trempe reproduise le mieux les résultats expérimentaux est cohérent avec le phénomène bien connu de pointe thermique qui se produit lors du ralentissement par collisions élastiques d'atomes énergétiques dans les matériaux. Ce phénomène, observé dans la simulation des cascades de déplacement, peut être assimilé à une fonte locale de la région implantée. Il peut conduire à l'amorphisation du matériau dans certaines conditions.

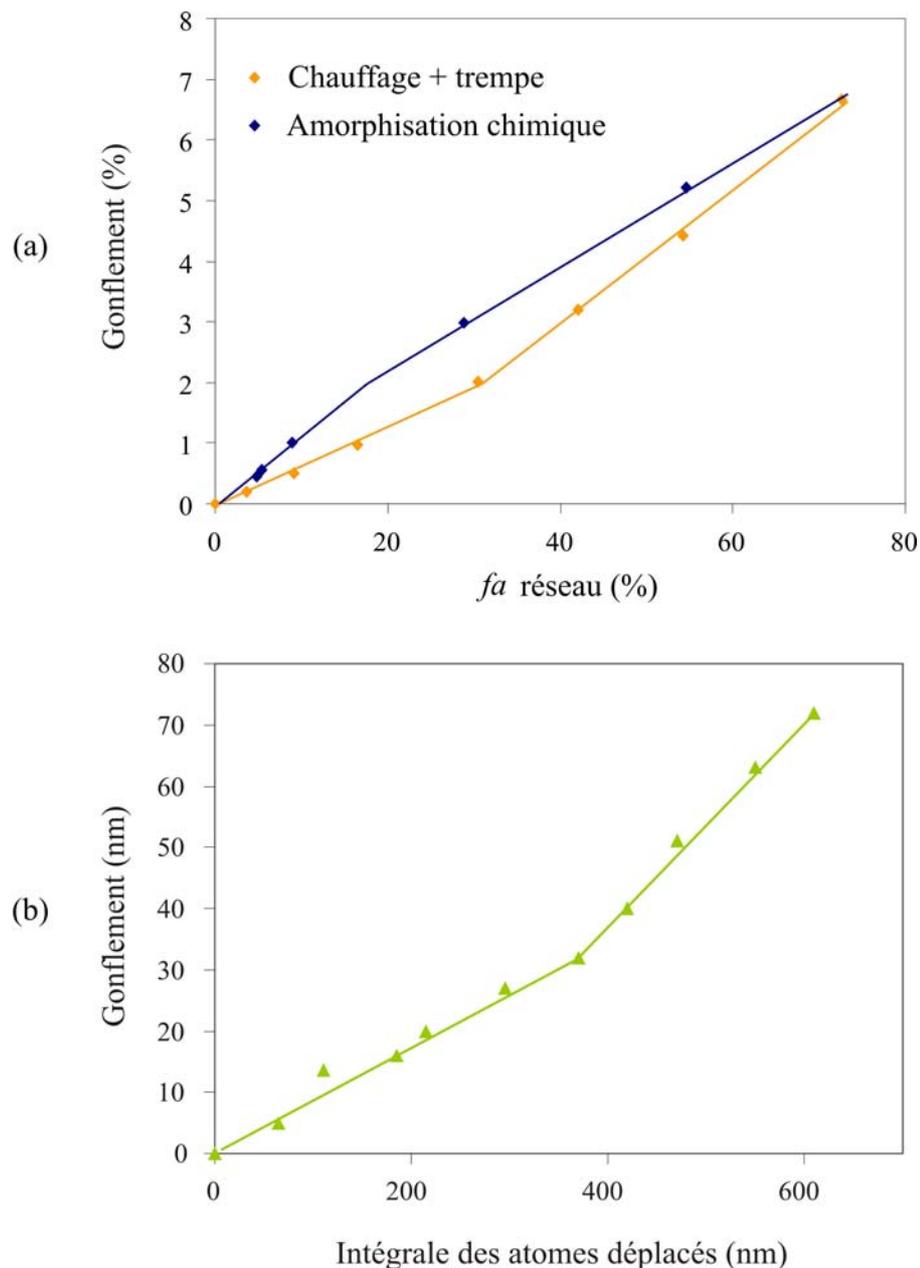


Figure 14 : Evolution du gonflement (a) en fonction de la fraction amorphe de réseau calculée pour des zone amorphes sphériques obtenues par chauffage et trempe ou par amorphisation chimique (b) en fonction de l'intégrale des atomes déplacés mesurée expérimentalement par Nipoti

Les résultats de la comparaison avec les résultats expérimentaux montrent que la simulation de l'effet de l'irradiation en deux étapes est raisonnable et que le potentiel de Tersoff donne des résultats corrects pour les systèmes étudiés. De plus, nous avons pu tirer la loi suivante pour l'évolution du gonflement en fonction de fraction amorphe de réseau :

$$\begin{aligned}
 \text{Pour } f_a(\text{réseau}) \leq 30,5\% & \quad \Delta V/V_0 = 6,62 \cdot 10^{-2} * f_a(\text{réseau}) \\
 \text{Pour } f_a(\text{réseau}) > 30,5\% & \quad \Delta V/V_0 = 0,1105 * f_a(\text{réseau}) - 1,351
 \end{aligned} \tag{4}$$

3.2.5 Gonflement en fonction de la fraction amorphe de coordinence et comparaison avec les résultats du modèle élastique

Nous avons ensuite comparé les résultats élastiques avec ceux des simulations de dynamique moléculaire classique pour les échantillons comportant une zone amorphe sphérique obtenue par chauffage puis trempée. La Figure 15 montre l'évolution du gonflement en fonction de la fraction amorphe de coordinence pour les calculs à l'échelle atomique et le modèle élastique.

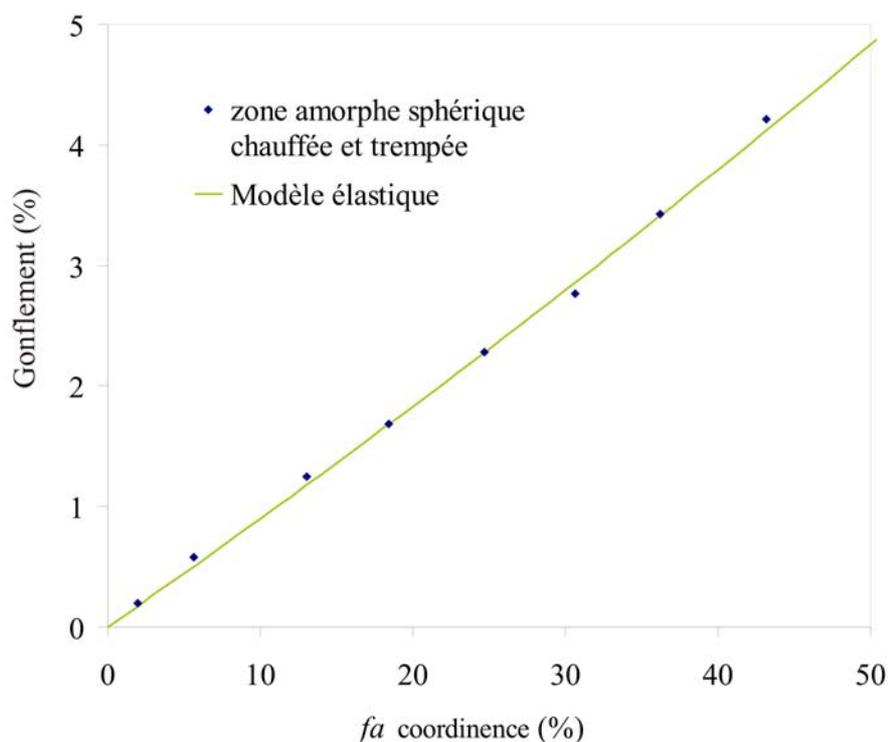


Figure 15 : Gonflement en fonction de la fraction amorphe de coordinence calculé par dynamique moléculaire classique pour des zones amorphes sphériques obtenues par chauffage et trempée et comparaison avec le modèle élastique

On observe que les deux méthodes sont en excellent accord. De plus, l'analyse des configurations avant et après relaxation montre que la fraction amorphe de coordinence reste approximativement inchangée et que le gonflement induit simplement une élongation des distances sans reconstruction majeure [10]. Enfin, l'analyse détaillée du désordre et des contraintes dans les différents types de zones amorphes montre que les systèmes les plus contraints et les plus désordonnés gonflent le plus. Tous ces résultats suggèrent donc un comportement élastique du système pendant la relaxation en volume. Ce comportement élastique avait dans un premier temps été exclu puisqu'il était en désaccord avec les résultats expérimentaux. L'utilisation de la modélisation à l'échelle atomique et de deux définitions adaptées pour la fraction amorphe a permis de réconcilier les résultats du modèle élastique et ceux obtenus expérimentalement.

Vu le très bon accord entre les résultats des simulations à l'échelle atomique et le modèle élastique, l'équation élastique est choisie comme loi donnant le gonflement en fonction de la fraction amorphe de coordinence.

On a donc la formule suivante :

$$\Delta V/V_0 = \frac{\alpha f_a(\text{coordinance})}{\beta + \gamma f_a(\text{coordinance})} \quad (5)$$

avec $\alpha = 9,3744 \cdot 10^4$; $\beta = 1,2407 \cdot 10^6$ et $\gamma = -3,4866 \cdot 10^5$.

3.2.6 Différence de comportement entre les deux définitions de la fraction amorphe

L'apparente contradiction entre les résultats en fonction de la fraction amorphe de réseau et la fraction amorphe de coordiance appelle quelques analyses supplémentaires. On observe que pour un même échantillon, $f_a(\text{réseau})$ est toujours plus grande que $f_a(\text{coordiance})$ et que la différence est comprise entre 10 et 20 %, ce qui est beaucoup plus grand que ce qui est vu dans le matériau purement amorphe. Cela signifie qu'un nombre non négligeable d'atomes déplacés de leur site du réseau conservent une coordination cristalline. De plus, la différence relative entre les deux fractions diminue lorsque la fraction amorphe augmente et celle-ci présente deux régimes distincts, ce qui explique pourquoi le gonflement montre deux régimes en fonction de $f_a(\text{réseau})$, mais un seul en fonction de $f_a(\text{coordiance})$.

Pour analyser plus finement cette différence nous avons tracé les deux fractions amorphes en fonction de la distance par rapport au centre de l'échantillon pour plusieurs tailles de zones amorphes. Figure 16 représente cette variation pour deux zones amorphes cubiques d'arêtes respectivement 1/4 et 1/5 la taille de l'échantillon complet.

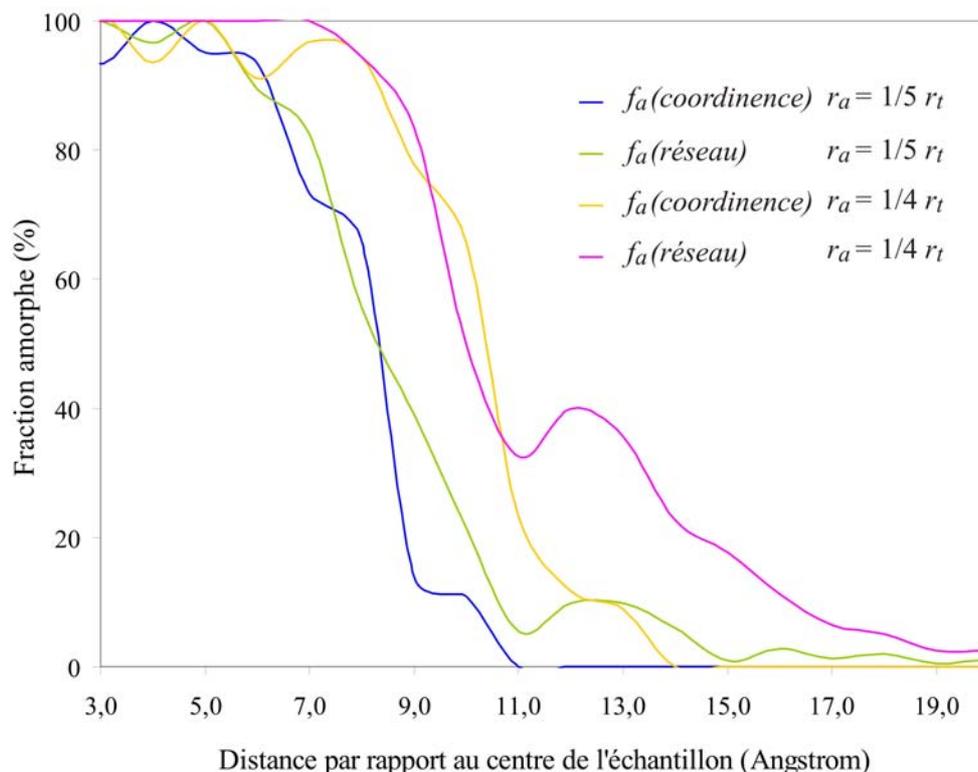


Figure 16 : Variation des deux fractions amorphes en fonction de la distance par rapport au centre de l'échantillon pour deux zones amorphes cubiques d'arêtes 1/4 et 1/5 la taille de l'échantillon complet.

Sur cette figure, l'interface est visualisée par la baisse relativement abrupte de la fraction amorphe. On observe que la différence entre les deux fractions amorphes se concentre dans la zone externe de l'interface entre la zone amorphe et le reste de l'échantillon cristallin, ce qui est cohérent avec le fait que la différence entre les deux fractions diminue avec la taille de la zone amorphe. Ces résultats montrent que le désaccord apparent entre les résultats expérimentaux et le modèle élastique vient de la différence de description des atomes à l'interface. La fraction amorphe de réseau décrit en effet l'interface comme étant plus large et plus amorphe que la fraction amorphe de coordinence.

La différence entre les deux fractions amorphes souligne l'importance de la définition d'un atome amorphe dans notre étude. Celle-ci n'est pas univoque et doit être cohérente avec le phénomène étudié.

Ces études ont donné lieu à la rédaction de trois articles dans des journaux à comité de lecture [5,7,10], ainsi qu'à six communications orales lors de congrès.

3.3 Etude en DFT+U des propriétés de transport des défauts dans UO_2

J'ai décrit au début du paragraphe 2.2 concernant le développement de la méthode de contrôle des occupations électroniques le cadre général des études que nous effectuons sur le comportement d' UO_2 sous irradiation.

En particulier, une grande quantité de défauts ponctuels est créée suite au ralentissement par excitations électroniques et chocs balistiques des produits de fission dans les matériaux combustibles. La description des populations de défauts créés sous irradiation est essentielle car celles-ci contrôlent un nombre important de propriétés des combustibles dont les évolutions déterminent la tenue à l'échelle macroscopique. Tout d'abord les défauts interstitiels et lacunaires sont susceptibles de s'agréger à une échelle de temps très courte (quelques picosecondes) au cœur et en périphérie des cascades de déplacement, conduisant à la nucléation des bulles de gaz de fission et des boucles de dislocations interstitielles observées en réacteur ou sous irradiation aux ions. A des échelles de temps plus grandes, les flux de défauts ponctuels couplés aux flux d'atomes de gaz contrôlent la croissance des cavités ou des bulles de gaz de fission et des boucles de dislocation créées. Enfin, la concentration en défauts ponctuels sous irradiation, en excès par rapport à l'équilibre thermodynamique, a pour conséquence d'accélérer la diffusion des produits de fission et notamment des gaz.

L'évolution des concentrations en défauts dans le combustible est modélisée à l'échelle du grain (quelques microns) par des méthodes de Monte Carlo cinétique [AND09] ou des modèles cinétiques [WOO79,NOI06], en particulier la dynamique d'amas [BAR07,ION08,MAI11], qui utilisent comme données d'entrée les énergies de formation et de migration élémentaires des différents défauts.

Un des objectifs de la thèse de Boris Dorado était l'obtention de données précises sur la stabilité et les propriétés de transport des défauts ponctuels dans le combustible UO_2 pour améliorer la connaissance des mécanismes élémentaires, ainsi que la qualité des modèles cinétiques. Nous avons donc appliqué la DFT+U combinée à la méthode de contrôle des occupations électroniques décrite au paragraphe 2.2 au calcul des énergies de formation et de migration des défauts ponctuels dans le dioxyde d'uranium. Cette étude est effectuée conjointement et en lien étroit avec les études expérimentales et de modélisation aux échelles supérieures faites au LLCC.

3.3.1 Paramètres de calcul

Les calculs des énergies de défauts ont été effectués sur des supercellules de dioxyde d'uranium comportant 96 atomes. Comme déjà indiqué dans le paragraphe 2.3.2, il est difficile de déterminer précisément l'influence de la taille de la supercellule sur les énergies de formation car cela nécessiterait des calculs avec une supercellule plus grande, ce qui n'est pas envisageable actuellement en raison des temps de calculs mis en jeu. Cependant, nous avons vérifié que la taille de la supercellule de 96 atomes était suffisante en analysant a posteriori les variations de volume des supercellules induites par la présence des défauts. Cette variation est faible, inférieure à 1% pour tous les défauts, sauf pour l'interstitiel d'uranium où elle est de 1,8 %.

Comme indiqué dans la section 2.2, tous les calculs ont été effectués avec la fonctionnelle GGA de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) dans le formalisme PAW tel qu'implémenté dans le code VASP. Nous

avons utilisé l'approche de Liechtenstein de la DFT+U avec un terme de double-comptage de type FLL et avec les valeurs de $U = 4,50$ et $J = 0,54$ eV déterminés expérimentalement par Kotani et al.

L'ordre antiferromagnétique colinéaire $1k$ a été utilisé comme approximation de l'état paramagnétique de la phase fluorine. Le couplage spin-orbite a été négligé pour les raisons détaillées dans le paragraphe 2.2. Nous avons utilisé une énergie de coupure de 500 eV, qui est la valeur minimale pour assurer la convergence des paramètres de maille au millième d'Å et de l'énergie totale à environ 25 meV/atome. Nous avons utilisé un échantillonnage $2 \times 2 \times 2$ de la zone de Brillouin.

Les barrières de migration ont été calculées par la méthode "nudged elastic band" (NEB) avec les précautions indiquées au paragraphe 2.3.2. En particulier, les matrices d'occupation de l'état fondamental de la fluorine parfaite ont été imposées au départ à chaque atome d'uranium et les énergies des états initiaux et finals ont été calculées sans tenir compte des symétries.

3.3.2 Stabilité des défauts

Les expressions des énergies de formation des défauts ponctuels, qui représentent les énergies des réactions de formation des défauts dans le cristal parfait, font intervenir l'énergie totale du cristal parfait, ainsi que des références en énergie pour les atomes d'oxygène et d'uranium. Dans notre étude, la référence en énergie pour l'oxygène est l'énergie totale de la molécule de dioxygène O_2 dans son état triplet calculée en GGA (voir chapitre 2.3.2). En ce qui concerne l'état de référence de l'uranium, il s'agit de l'uranium métallique calculé en GGA+U. Cette méthode décrit relativement mal l'uranium métal qui est un matériau faiblement corrélé, mais puisque toutes les énergies totales des supercellules de dioxyde d'uranium sont calculées en DFT+U, il est également nécessaire d'inclure la correction d'Hubbard pour la référence.

Nous avons considéré les défauts suivants :

- ◆ Les mono-interstitiels et monolacunes d'O et U : I_O , I_U , V_O et V_U
- ◆ La bilacune d'uranium dans deux configurations : liée (V_{U-U}), c'est-à-dire formée de deux lacunes voisines ; et à l'infini (V_{U-U}^*), calculée comme deux fois l'énergie de la mono-lacune d'U
- ◆ Les trilacunes UO_2 ou défauts de Schottky, dans les trois configurations liées possibles (V_{UO_2} (1) à (3)) représentées sur la Figure 17 et à l'infini ($V_{UO_2}^*$).

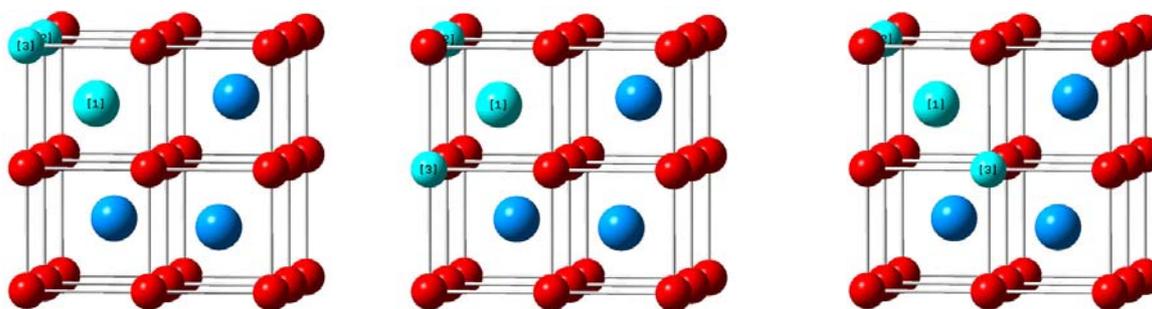


Figure 17 : Les trois configurations possibles pour les défauts de Schottky liés. Les atomes d'uranium sont représentés en bleu, les oxygènes en rouge et les lacunes en turquoise

- ◆ les di-interstitiels d'oxygène liés dans deux configurations différentes : I_{O-O} formé par l'insertion de deux atomes d'oxygène en positions interstitielles octaédriques voisines ; et le di-interstitiel partagé

i_{O-O}^X formé par l'insertion de deux atomes d'oxygène qui partagent un site du réseau avec un troisième atome d'oxygène [AND09]. Le défaut constitué de deux atomes d'oxygène en positions interstitielles octaédriques voisines avec une configuration spatiale particulière supposé par Willis [WIL78] d'après les résultats des expériences de diffraction de neutrons n'a pas été trouvé stable.

- ♦ les paires de Frenkel de O et U à l'infini. Les énergies de formation des paires de Frenkel liées n'ont pas pu être calculées dans les supercellules étudiées, car on observe une recombinaison en seconds et troisièmes voisins et la supercellule est trop petite pour accommoder des distances de séparation plus grandes.

Les énergies des différents défauts considérés sont données dans le Tableau 12. Les valeurs d'énergie positives correspondent à des défauts nécessitant un apport d'énergie pour être formés, alors que les énergies négatives correspondent à des réactions spontanées.

	Notation	E_f (eV)
Lacunes		
Mono-lacune O	V_O	5,36
Mono-lacune U	V_U	10,43
Bilacune U-U liée	V_{U-U}	20,16
Bilacune U-U à l'infini	V_{U-U}^*	20,86
Défaut de Schottky lié 1	V_{UO_2} (1)	3,32
Défaut de Schottky lié 2	V_{UO_2} (2)	2,54
Défaut de Schottky lié 3	V_{UO_2} (3)	2,82
Défaut de Schottky à l'infini	$V_{UO_2}^*$	10,66
Interstitiels		
Mono-interstitiel O	I_O	-0,05
Mono-interstitiel U	I_U	5,38
Di-interstitiel oxygène	I_{O-O}	0,43
Di-interstitiel oxygène partagé	i_{O-O}^X	-0,26
Paires de Frenkel à l'infini		
Paire de Frenkel O	PF_O^*	4,96
Paire de Frenkel U	PF_U^*	15,81

Tableau 12 : Energies de formation (en eV) des défauts ponctuels considérés

Les interprétations détaillées de ces résultats sont données dans la référence [14] et la thèse de Boris Dorado [DOR10]. Je discuterai seulement ici de quelques résultats importants visibles dans le Tableau 12. Tout d'abord les énergies de formation du mono-interstitiel et d'un des di-interstitiels d'oxygène sont négatives, ce qui indique que UO_2 stoechiométrique n'est pas la composition stable à basse température. Cependant, l'énergie de formation de l'interstitiel d'oxygène est très faiblement négative, contrairement aux résultats des précédents calculs en DFT ou en DFT+U sans contrôle des orbitales, qui conduisaient à des énergies largement négatives. Ce nouveau résultat est en meilleur accord avec les résultats des études expérimentales qui suggèrent que les atomes d'oxygène ne s'incorporent pas spontanément dans UO_2 à température ambiante et que seule la surface est oxydée [GOU07].

Un deuxième résultat notable est que les défauts de Schottky liés présentent des énergies de formation relativement faibles et sont beaucoup plus stables que les trois lacunes isolées. Ils sont donc susceptibles de faire partie des défauts majoritairement créés pendant l'irradiation. Ceci est cohérent avec les résultats obtenus en potentiels empiriques par Guillaume Martin au LLCC. Le défaut de Schottky V_{UO_2} (2) est en effet le défaut majoritaire créé par les cascades de déplacement induites par des noyaux de recul d'énergie jusqu'à 80 keV [MARIO].

De plus, on observe qu'il est thermodynamiquement favorable de former un di-interstitiel partagé, alors qu'il existe une interaction répulsive entre deux atomes d'oxygène interstitiels dans des sites octaédriques voisins. Ce di-interstitiel d'oxygène pourrait être une étape dans la formation des tri-interstitiels UO_2 aussi observés après cascade de déplacement en dynamique moléculaire classique.

Enfin, en ce qui concerne les défauts uranium, on note que les valeurs relatives des énergies de formation de la lacune et de l'interstitiel d'uranium sont inversées par rapport aux résultats de la GGA, qui prédit la lacune d'uranium beaucoup plus stable que l'interstitiel d'uranium. De plus, l'agrégation des défauts uranium n'est pas favorisée, la bilacune liée étant légèrement moins stable que deux lacunes à l'infini.

D'autre part, l'analyse des densités électroniques autour des défauts montre une réorganisation des charges. Par exemple, l'interstitiel d'oxygène est chargé 2- et l'équilibre des charges est maintenu grâce à deux uranium situés dans la seconde sphère de coordination qui deviennent 5+. Au contraire, la création d'une lacune d'oxygène entraîne la formation de deux uranium chargés 3+ très proches l'un de l'autre de part et d'autre de la lacune. Comme attendu, la création d'un défaut de Schottky n'induit pas de réorganisation de charge dans le système.

3.3.3 Mécanismes d'autodiffusion de l'oxygène dans UO_2

Nous avons considéré quatre mécanismes de migration pour l'autodiffusion de l'oxygène dans UO_2 :

- ◆ Mécanisme interstitiel direct : un atome d'oxygène placé en position interstitielle migre vers la position interstitielle la plus proche.
- ◆ Mécanisme interstitiel indirect : les configurations initiale et finale sont identiques à celles du mécanisme interstitiel direct, mais l'atome d'oxygène en position interstitielle prend la place d'un atome d'oxygène du réseau qui à son tour migre vers la position interstitielle la plus proche.
- ◆ Mécanisme lacunaire dans la direction $\langle 100 \rangle$: une lacune d'oxygène du matériau migre dans la direction $\langle 100 \rangle$ pour prendre la place d'un atome d'oxygène du réseau.
- ◆ Mécanisme lacunaire dans la direction $\langle 110 \rangle$: même principe que le mécanisme lacunaire précédent, mais dans la direction $\langle 110 \rangle$

Les chemins de moindre énergie déterminés par les calculs de NEB en DFT+U pour les quatre mécanismes ci-dessus sont représentés sur la Figure 18 et l'évolution de l'énergie le long de ces chemins et l'énergie de migration obtenues sont données sur la Figure 19.

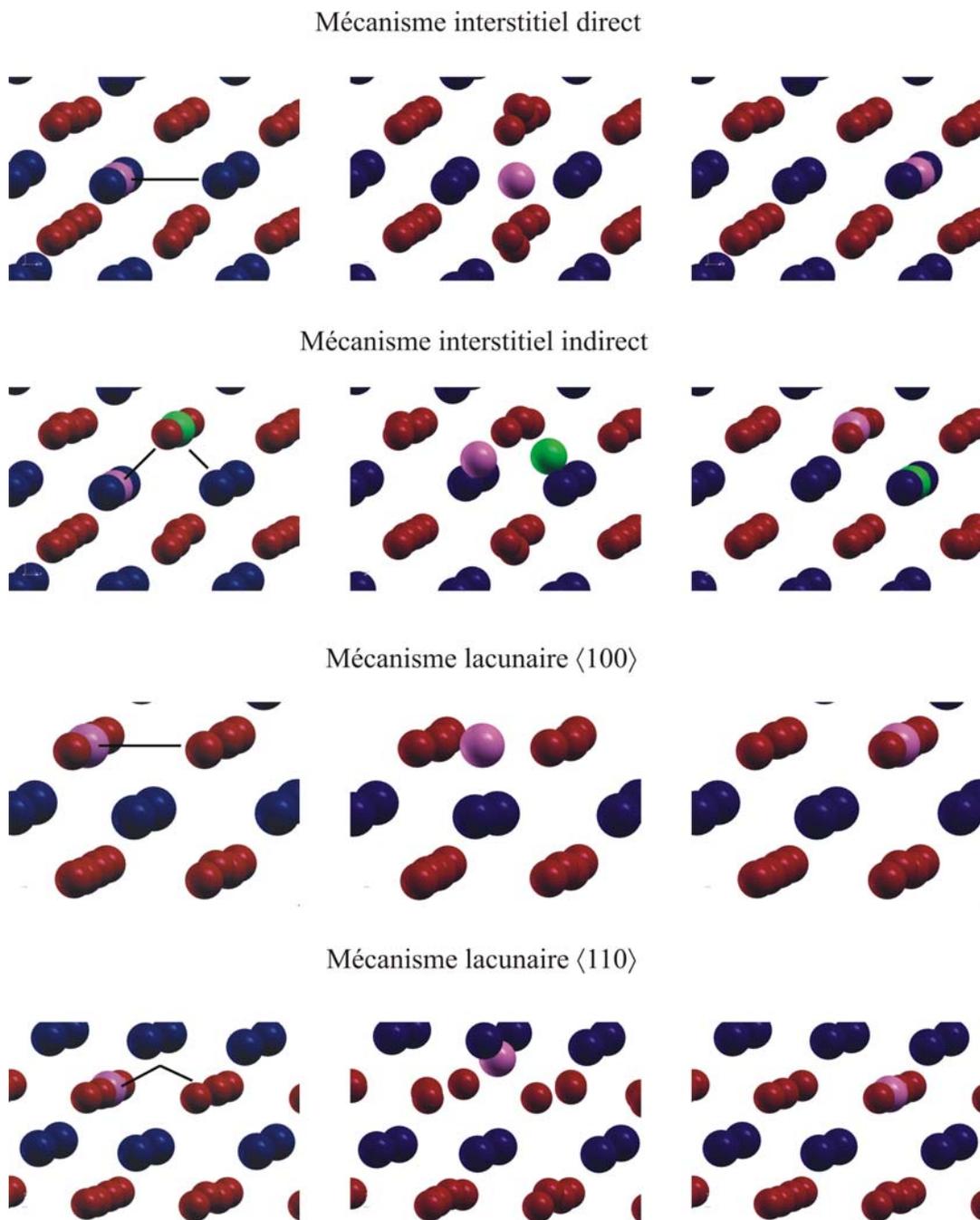


Figure 18 : Chemins de moindre énergie déterminés par les calculs de NEB en DFT+U pour les quatre mécanismes considérés

On note en particulier que le mécanisme de migration lacunaire dans la direction $\langle 110 \rangle$ n'est pas linéaire. On observe en effet que l'atome d'oxygène migre d'abord vers les atomes d'uranium premiers voisins avant de prendre la place de la lacune d'oxygène.

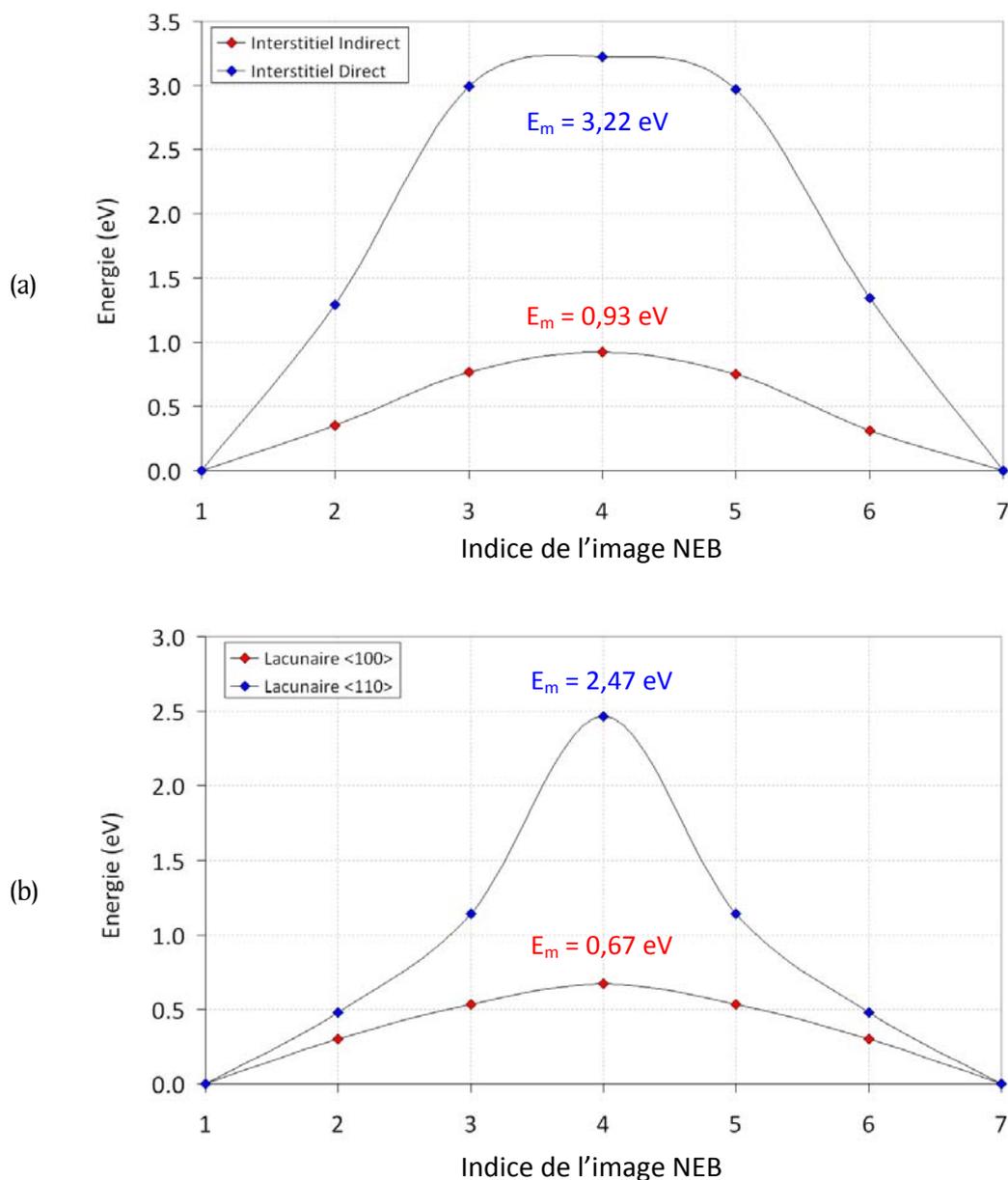


Figure 19 : Courbes d'énergie le long des chemins pour (a) les deux mécanismes interstitiels (b) les deux mécanismes lacunaires

On voit sur la Figure 19 que pour les quatre chemins la différence d'énergie entre chaque image et son symétrique est très faible. Cela signifie que grâce au contrôle des occupations électroniques nous avons obtenu les mêmes états pour les configurations équivalentes, ce qui confirme la qualité des trajectoires obtenues.

De plus, les résultats montrent que les mécanismes les moins coûteux en énergie sont les mécanismes d'une part interstitiel indirect et d'autre part lacunaire selon la direction $\langle 100 \rangle$, avec respectivement des énergies de migration de 0,93 eV et 0,67 eV. Les calculs en DFT standard prédisaient déjà que ces deux mécanismes étaient les plus favorables [13], mais la DFT+U permet d'obtenir des énergies précises et non seulement des résultats qualitatifs.

3.3.4 Comparaison avec les études expérimentales sur l'auto-diffusion de l'oxygène

D'un point de vue expérimental, le mécanisme de migration de l'oxygène a été déterminé par des mesures couplées de conductivité électrique et de coefficients d'autodiffusion en fonction de la température, de la pression partielle d'oxygène à laquelle est soumis l'échantillon et de la teneur en impuretés [15]. Tous ces paramètres influent en effet sur les concentrations en défauts ponctuels dans le matériau et donc sur les coefficients d'autodiffusion.

Le modèle de défaut ponctuel utilisé pour déterminer les énergies d'activation met en jeu la création :

- ♦ d'interstitiels d'oxygène selon la réaction $\frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons I_o + 2h^o$
où les h^o représentent les trous (c'est-à-dire les ions U^{5+}) nécessaires pour équilibrer la charge 2- de l'interstitiel d'oxygène.
- ♦ et de défauts lacunaires via la création de paires de Frenkel $O(UO_2) \rightleftharpoons I_o + V_o$

Si K_{O_i} et K_{AF} sont les constantes d'équilibre des deux réactions, ΔH_m les énergies de migration des défauts et P_{O_2} la pression partielle d'oxygène, le coefficient de diffusion de l'oxygène dans UO_2 du système peut s'exprimer comme :

$$D_o \propto \frac{1}{[h^o]^2} \times \sqrt{P_{O_2}} \times K_{O_i} \times \exp(-\Delta H_m^{I_o}/kT) + [h^o]^2 \times \frac{1}{\sqrt{P_{O_2}}} \times \frac{K_{AF}}{K_{O_i}} \exp(-\Delta H_m^{V_o}/kT)$$

Cette équation permet de distinguer les deux régimes de diffusion : si le mécanisme de diffusion est interstitiel, la variation du coefficient de diffusion est proportionnelle à $\sqrt{P_{O_2}}$ et inversement proportionnelle à $[h^o]^2$, alors que c'est l'inverse pour un mécanisme lacunaire.

Or, les mesures expérimentales effectuées dans des conditions légèrement surstoéchiométriques ont mis en évidence une dépendance du coefficient de diffusion en $1/[h^o]^2$ et $\sqrt{P_{O_2}}$, ce qui d'une part valide le modèle utilisé, et d'autre part indique que le mécanisme de diffusion est interstitiel, avec une énergie d'activation, définie comme la somme de l'énergie de formation et de migration de l'interstitiel d'oxygène, de $0,75 \pm 0,08$ eV.

Les calculs donnent une énergie de formation de l'interstitiel d'oxygène de -0,05 eV et une énergie de migration par le mécanisme interstitiel indirect de 0,93 eV. L'énergie d'activation déterminée en DFT+U est donc de 0,88 eV. Cette énergie d'activation se compare très favorablement avec la valeur obtenue expérimentalement. Cela met donc en évidence que lorsque la diffusion de l'oxygène est gouvernée par des interstitiels, le mécanisme est indirect.

Ces résultats ont donné lieu à trois articles parus dans des journaux à comité de lecture [13,14,15]. Les calculs sur la migration de l'uranium, qui font l'objet d'une collaboration avec l'équipe "Characterization and Modeling of Mechanical Properties" de la "Materials Science and Technology Division" du laboratoire national de Los Alamos (Etats-Unis), sont en cours de finalisation et un quatrième article présentant ces résultats est en cours de préparation.

3.4 Etude par la méthode de la fonctionnelle de la densité du comportement de produits de fission volatils dans le carbure de silicium

La fission des actinides produit en réacteur des quantités importantes de produits de fission, dont des gaz rares et des produits volatils, qui ont une influence importante sur les propriétés mécaniques et thermo-chimiques des matériaux combustibles. Comme mentionné dans les deux chapitres précédents consacrés au carbure de silicium, celui-ci est un matériau de gainage envisagé pour les réacteurs du futur à caloporteur gaz. A ce titre, la matrice SiC devrait assurer le transfert de chaleur du combustible vers le caloporteur gaz et éventuellement jouer le rôle de barrière de rétention pour les produits de fission, même si un autre matériau pourrait être ajouté pour jouer ce deuxième rôle. Il est donc indispensable pour la conception de ces réacteurs de déterminer le comportement des gaz rares dans le SiC, et en particulier de comprendre comment ces gaz vont modifier la structure et la tenue mécanique de la matrice et d'évaluer l'étanchéité de cette dernière vis-à-vis de ces éléments.

Une approche couplant calculs de structure électronique, potentiel empirique et expériences d'implantations ioniques suivies de caractérisations fines est développée dans le cadre du groupement de recherches Matinex. Je m'occupe dans ce cadre de la détermination par la théorie de la fonctionnelle de la densité des mécanismes élémentaires de précipitation et de diffusion des produits de fission, qui sont mal connus. Les défauts dans le carbure de silicium beta ont été abondamment étudiés par la théorie de la densité depuis la fin des années 90 [ZYW99,BOC03,SAL04,LUC07]. Ces études se sont cependant concentrées sur le comportement de défauts ponctuels simples (monolacunes et bilacune Si-C), alors que des études expérimentales montrent que des agrégats de lacunes sont formés sous irradiation [BRA96, KER07]. J'ai donc dans un premier temps étudié la formation de différentes lacunes des mono aux tétralacunes dans le carbure de silicium cubique et l'incorporation de plusieurs produits de fission dans ces lacunes. J'ai choisi d'étudier le xénon, le krypton, l'iode et le césium, d'une part parce qu'ils sont parmi les gaz rares et les produits de fission volatils prédominants créés lors de la fission de l'uranium 235, d'autre part parce la comparaison de leurs comportements permettra d'obtenir des informations sur l'influence des effets stériques et des liaisons créées.

3.4.1 Paramètres de calcul

Tous les calculs ont été effectués avec la fonctionnelle GGA de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) dans le formalisme PAW tel qu'implémenté dans le code VASP sur des supercellules constituées de 3x3x3 mailles conventionnelles de 8 atomes de SiC soit 216 atomes. Nous avons vérifié a posteriori que cette taille était suffisante en calculant les variations de volume des supercellules induites par la présence des défauts et/ou de produits de fission : cette variation est dans tous les cas inférieure à 0,50 %.

Une énergie de coupure de 600 eV et une grille de 2x2x2 points k pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin ont été choisis, ce qui permet d'obtenir des énergies totales et des paramètres de maille convergés respectivement à moins de 1 meV et de 10^{-3} Å. Ces paramètres permettent d'obtenir de très bons résultats pour le carbure de silicium cristallin : 0,5 % d'erreur sur le paramètre de maille, 0,6 % sur l'énergie de cohésion et 4 % sur le module de compressibilité. De plus, la différence entre les phases 3C,

4H et 6H, qui est de quelques meV, est bien reproduite. Enfin, les énergies de formation des monolacunes de carbone et de silicium sont proches des études antérieures citées ci-dessus.

Pour vérifier la bonne description de la liaison entre les gaz rares étudiés et le matériau, nous avons analysé la densité électronique dans les supercellules incluant un atome de Kr ou de Xe. On observe dans tous les cas un partage de densité électronique entre le gaz rare et ses plus proches voisins, comme on peut le voir sur la Figure 20, qui représente une coupe de la densité électronique dans un plan (001) passant par le gaz rare dans le cas du Kr inséré dans une lacune de carbone.

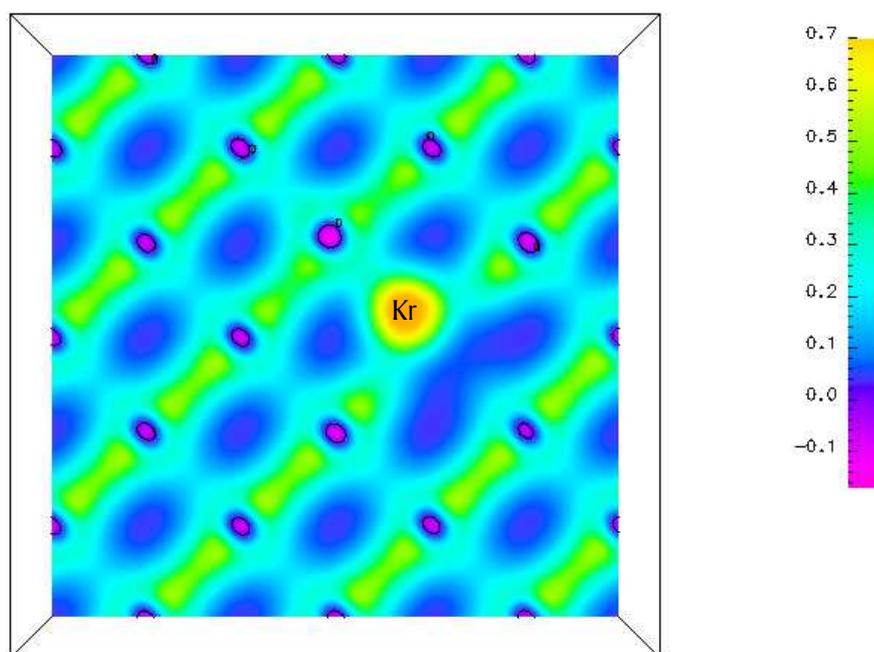


Figure 20 : Coupe de densité électronique dans un plan (001) passant par le gaz rare dans le cas du Kr inséré dans une lacune de carbone

Cela est cohérent avec le fait que les distances entre les gaz rares et leurs voisins, qui sont comprises entre 1,77 et 2,60 Å en fonction du site d'incorporation, sont similaires à celles observées dans les composés d'insertion du Kr et Xe étudiés au paragraphe 2.2.3. Dans ces conditions, la fonctionnelle PBE doit nous permettre d'obtenir de bonnes géométries et des énergies d'incorporation correctes. De plus, l'erreur faite par la DFT pour ce type de liaison étant systématique, les différences d'énergie entre les divers sites d'incorporation sont vraisemblablement bien reproduites. Des calculs avec la fonctionnelle B97D de Grimme [GRI06] sont prévus pour confirmer ces énergies.

3.4.2 Formation des lacunes

Les lacunes suivantes ont été étudiées :

- ◆ Monolacunes de carbone et silicium
- ◆ Monolacune de carbone associée à un antisite C-Si
- ◆ Bilacunes C-Si, Si-Si and C-C
- ◆ Trilacunes C-Si-C adjacentes ou avec la lacune de C en deuxième voisin de la bilacune de Si-C

- ♦ Trilacunes Si-C-Si adjacentes ou avec la lacune de Si en deuxième voisin de la bilacune de Si-C
- ♦ Tétralacunes Si-C-Si-C dans 2 configurations différentes : carrée et "zigzag".

Les énergies de formation des lacunes sont calculées grâce au formalisme développé par Zhang et Northrup [ZHA91] pour l'arséniure de gallium GaAs et appliqué à SiC par Bockstedte [BOC03].

Dans ce formalisme l'énergie de formation d'une lacune neutre X s'exprime comme :

$$E_f(X) = E(SX) - n_c \mu_c - n_{Si} \mu_{Si} \quad (6)$$

Où $E(SX)$ est l'énergie totale de la supercellule contenant la lacune X, n_c atomes de carbone et n_{Si} atomes de silicium et μ_c and μ_{Si} sont les potentiels chimiques du carbone et du silicium dans le système.

Ces potentiels chimiques sont inconnus et sont donc exprimés en fonction des potentiels chimiques du carbure de silicium et du silicium cristallins μ_{SiC}^{bulk} et μ_{Si}^{bulk} , ainsi que de l'enthalpie de formation du SiC ΔH_f . Près de la stœchiométrie, cette énergie de formation peut s'exprimer comme :

$$E_f(X) = E(SX) - n_c \mu_{SiC}^{bulk} - (n_{Si} - n_c) \mu_{Si}^{bulk} - (n_{Si} - n_c) \Delta H_f / 2 \quad (7)$$

Les énergies de formation obtenues pour les différentes lacunes, ainsi que les énergies de liaison des lacunes complexes par rapport aux mono et bilacunes sont indiquées dans le Tableau 13. Les énergies de formation des monolacunes sont légèrement différentes de celles indiquées dans le Tableau 1 (page 17) en raison des paramètres de calcul différents.

Lacune X	$E_f(X)$ (eV)	$E_{liaison}$ (eV) / $n_c \text{ lac(C)} + n_{Si} \text{ lac(Si)}$	$E_{liaison}$ (eV) / lac(Si-C) + lac(C), lac(Si) ou lac(Si-C)
C	4,11	-	-
Si	7,41	-	-
C+antisite Si	6,30	-	-
C-Si	7,31	4,21	-
C-C	6,93	1,29	-
Si-Si	14,35	0,48	-
C-Si-C 1 ^{ers} voisins	7,99	7,65	3,44
C-Si-C 2 ^{èmes} voisins	10,09	6,01	1,80
Si-C-Si 1 ^{ers} voisins	12,94	5,55	1,34
Si-C-Si 2 ^{èmes} voisins	14,14	4,80	0,59
Si-C-Si-C carrée	12,53	10,52	2,10
Si-C-Si-C zigzag	12,57	10,49	2,06

Tableau 13 : Energies de formation des différentes lacunes et énergies de liaison des lacunes complexes par rapport aux mono et bilacunes

Plusieurs résultats intéressants peuvent être tirés du Tableau 13. Tout d'abord, toutes les lacunes ont des énergies de formation relativement importantes, entre 4 et 14 eV. Les monolacunes et les bilacunes de carbone ont des énergies de formation environ 2 fois plus faibles que les lacunes de silicium. D'autre part, les bilacunes C-C et C-Si, ainsi que la trilacune C-Si-C en premiers voisins, ont des énergies inférieures ou du même ordre que celle de la monolacune de Si et la tétralacune a une énergie de formation inférieure à la trilacune Si-C-Si. Enfin, les énergies de liaison calculées sont relativement

importantes, en particulier pour les atomes de carbone, ce qui montre qu'il est toujours largement plus favorable pour les lacunes d'être liées que séparées. D'autre part, les lacunes en premiers voisins sont toujours plus stables que les lacunes en seconds voisins. Ceci indique que les lacunes simples auront thermodynamiquement tendance à s'agréger et à former des lacunes complexes plutôt que de rester isolées, ce qui est cohérent avec les observations expérimentales d'amas de lacunes.

3.4.3 Incorporation des produits de fission

Les quatre éléments considérés sont des produits de fission importants en termes de quantités créées. Les données sur l'incorporation sur ces éléments sont donc intéressantes en tant que telles puisqu'elles sont des paramètres d'entrées des modèles utilisés pour leur description aux échelles supérieures et l'amélioration des matériaux sous irradiation, ainsi que des données importantes pour l'interprétation des résultats expérimentaux. Mais la comparaison entre les comportements de ces éléments nous permettra également de distinguer les effets stériques de l'influence de la structure électronique.

Nous avons considéré l'incorporation des quatre produits de fission dans :

- ◆ Les 3 sites interstitiels du réseau SiC : tétraédrique en Si, tétraédrique en carbone et hexagonal (à égale distance de 3 C et 3 Si)
- ◆ 2 dumbbells : PF-C et PF-Si, c'est-à-dire des configurations où le produit de fission et un carbone ou un silicium partagent un site du réseau
- ◆ Toutes les lacunes étudiées dans le paragraphe précédent.

L'énergie d'incorporation d'un produit de fission PF dans une lacune ou en position interstitielle X dans Si-C est calculée comme :

$$E_{inc}(PF) = E(SX - PF) - E(SX) - E_{PF} \quad (8)$$

Où $E(SX-PF)$ est l'énergie totale de la supercellule avec le PF et éventuellement la lacune, $E(SX)$ est l'énergie totale de la supercellule parfaite ou avec lacune et E_{PF} est l'énergie totale du produit de fission dans son état de référence. L'état de référence est le métal pour le césium et le dimère pour le xénon, le krypton et l'iode. Les dimères de gaz rare n'étant cependant pas bien décrits en GGA (voir paragraphe 2.3.3) et les interactions Xe-Xe et Kr-Kr étant faibles (quelques dizaines de meV), on utilise en pratique l'énergie totale de l'atome isolé. Le Tableau 14 regroupe les énergies des produits de fission dans les différents sites interstitiels et les lacunes considérés.

On peut voir dans le tableau 13 que pratiquement toutes les énergies d'incorporation sont positives, ce qui indique une incorporation thermodynamiquement défavorable des différents produits de fission dans la plupart des positions. L'iode est cependant stable dans la trilacune Si-C-Si et la tétralacune et a une énergie d'incorporation pratiquement nulle dans les bilacunes C-Si et Si-Si. Le césium est quant à lui pratiquement stable dans la trilacune Si-C-Si et la tétralacune. Malgré les énergies de formation élevées de ces lacunes, elles sont susceptibles d'être formées sous irradiation par association de monolacunes et donc de stabiliser l'iode et le césium dans le SiC.

De plus, les énergies d'incorporation en positions interstitielles sont extrêmement hautes (entre 14,4 et 25,7 eV) et les énergies d'incorporation les plus basses sont obtenues pour les plus grosses lacunes. Le Xe présente les énergies d'incorporation les plus élevées, suivi du Kr et du Cs, alors que les énergies sont significativement plus faibles pour l'iode.

	Kr	Xe	I	Cs
Interstitiel T _C	20,7	25,7	--	--
Interstitiel T _{Si}	19,6	25,8	--	--
Interstitiel H	19,3	18,9	14,4	17,9
Dumbbell C	15,8	18,1	--	17,1
Dumbbell Si	16,3	18,5	14,5	17,0
Lacune C	7,5	9,2	4,2	8,1
Lacune C + antisite	6,3	7,9	3,6	6,8
Lacune Si	5,3	6,5	1,6	4,6
Bilacune C-Si	4,4	4,6	0,6	3,6
Bilacune C-C	6,2	7,9	3,9	7,0
Bilacune Si-Si	3,6	4,5	0,3	2,3
Trilacune C-Si-C 1 ^{ers} voisins	4,6	5,6	1,1	3,5
Trilacune Si-C-Si 1 ^{ers} voisins	1,8	2,4	-0,9	0,4
Tétralacune carrée C-Si-C-Si	2,4	3,0	-0,2	0,3

Tableau 14 : Energie d'incorporation (en eV) des produits de fission dans les différentes positions interstitielles et lacunaires

Enfin, on observe que l'iode et le césium ne peuvent être incorporés que dans peu de positions interstitielles, alors que les deux gaz rares, qui ont des comportements très similaires, s'insèrent, bien que les énergies soient très hautes, dans de nombreux sites interstitiels différents, comme cela est représenté sur la Figure 21.

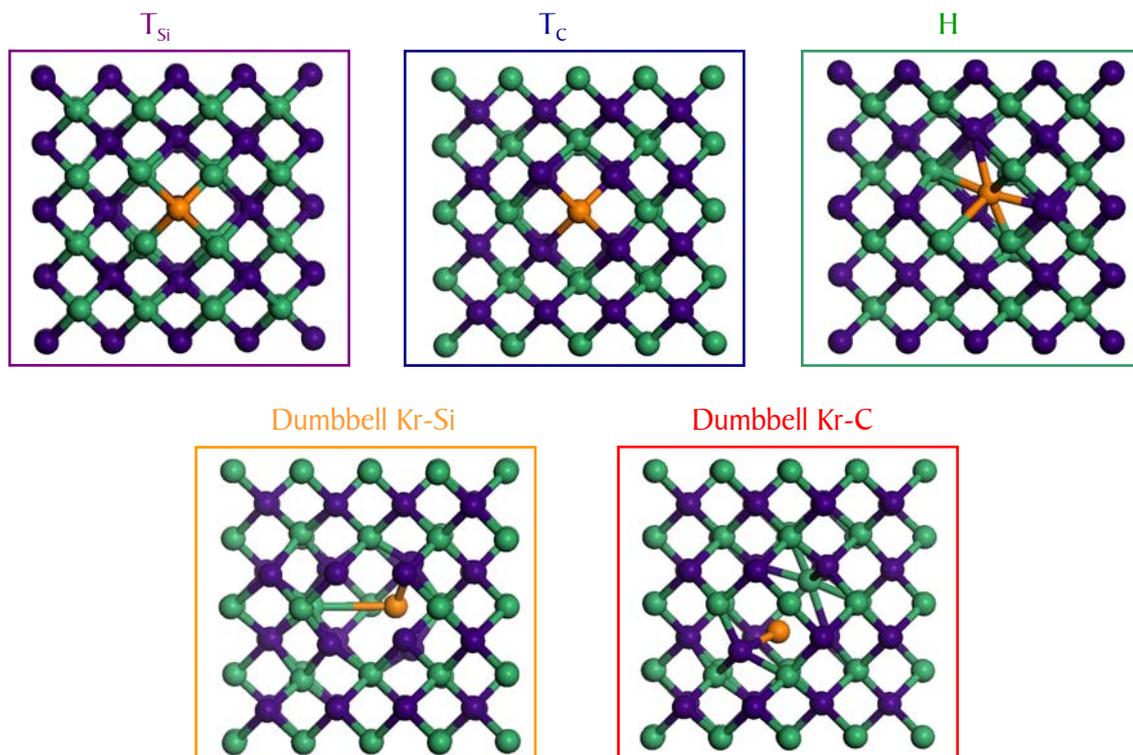


Figure 21 : Incorporation du Kr dans différents sites interstitiels du SiC

Des calculs de chemin de migration entre les sites interstitiels ont cependant montré que les barrières à la migration entre plusieurs de ces sites étaient très faibles (moins d'un dixième d'eV), et il est très probable que les deux gaz rares migrent assez rapidement vers la position interstitielle la plus stable.

Pour préciser l'analyse, j'ai étudié la variation de l'énergie d'incorporation en fonction du volume équivalent de chaque lacune. Ce volume est calculé de façon approchée comme la somme des volumes des lacunes de C et Si considérées comme des boules de rayons égaux aux rayons covalents des deux éléments ($r_C = 0,76 \text{ \AA}$, $r_{Si} = 1,11 \text{ \AA}$). Par exemple, le volume de la trilacune C-Si-C est calculé comme :

$$4/3 \pi (2r_C^3 + r_{Si}^3)$$

La variation de volume obtenue pour les différentes lacunes est représentée sur la Figure 22.

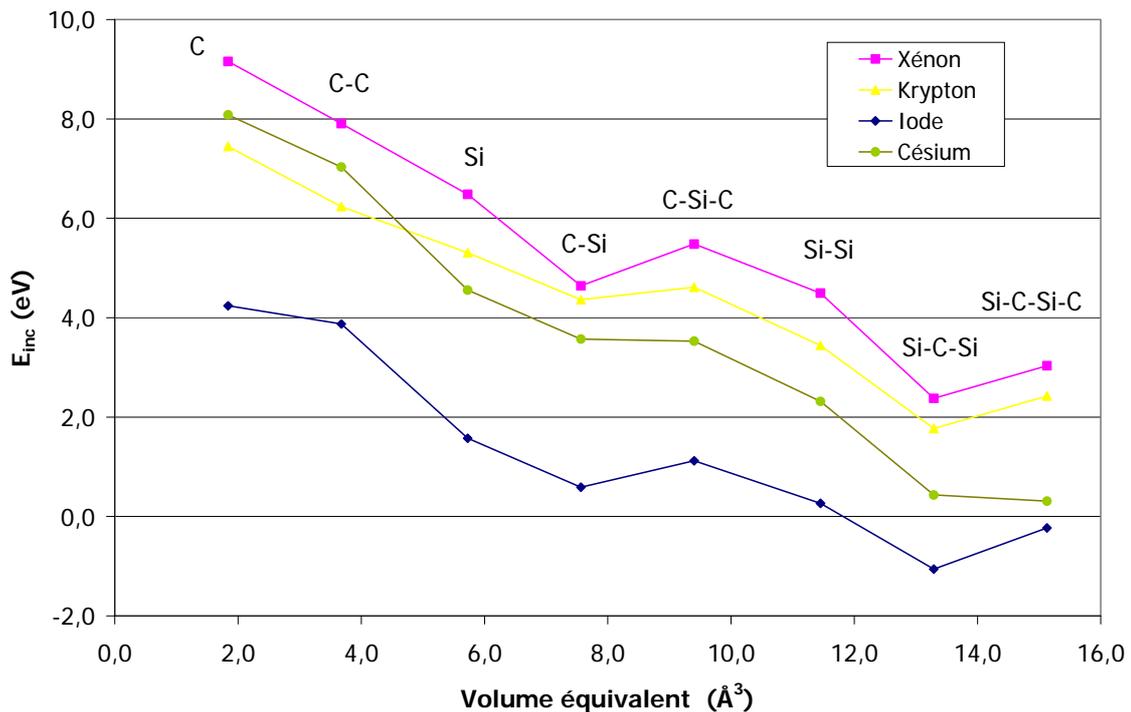


Figure 22 : Variation de l'énergie d'incorporation des quatre produits de fission en fonction du volume équivalent de différentes lacunes.

Cette figure montre que les énergies d'incorporation diminuent lorsque le volume des lacunes augmente et que les courbes sont pratiquement parallèles pour les quatre produits de fission. L'énergie d'incorporation du Xe est toujours supérieure à celle du Kr et la différence entre les deux est constante. Si on relie ce résultat au fait que le Xe est plus volumineux que le Kr ($r_{Kr} = 1,16 \text{ \AA}$ et $r_{Xe} = 1,40 \text{ \AA}$), on peut en conclure que les effets stériques sont prédominants, ce qui est cohérent avec la structure électronique à couche complète des gaz rares. Au contraire, alors que le xénon et l'iode ($r_I = 1,39 \text{ \AA}$) ont approximativement le même rayon covalent, les énergies d'incorporation du Xe sont en moyenne 4,2 eV plus hautes que celles de l'iode. De plus, le Cs ($r_{Cs} = 2,44 \text{ \AA}$) est largement plus gros que le Kr, mais leurs énergies d'incorporation sont similaires, voire légèrement plus faibles pour le Cs. Ces résultats montrent que les effets électroniques sont importants et facilitent l'incorporation de l'iode et du césium dans le carbure de silicium. Enfin, La bilacune Si-C paraît être un site particulièrement stable pour l'incorporation du Kr, du Xe et de l'iode et il semble que la diminution de l'énergie d'incorporation de l'iode et du césium ralentisse voire s'arrête pour la tétralacune. Cela pourrait indiquer que les amas de lacunes de plus grande taille ne seront pas plus favorables pour l'incorporation de ces produits de fission.

J'ai aussi analysé l'environnement local du produit de fission après incorporation. La variation de taille de la première sphère de coordination de la lacune, c'est-à-dire la distance moyenne entre les voisins de la lacune après incorporation du Kr, du Xe et de I sont rassemblés dans le Tableau 15. Les environnements locaux des produits de fission après incorporation dans la bilacune C-C et dans la trilacune C-Si-C sont également représentés sur la Figure 23.

Lacune/PF	Kr	Xe	I
C	38,6	41,0	31,8
C-C	32,5	37,8	26,6
C-Si-C	20,3	22,1	14,7
Si-Si	18,1	19,1	13,9
Si-C-Si	16,6	17,8	16,2

Tableau 15 : Variation de taille (en %) de la première sphère de coordination de la lacune après incorporation du Kr, du Xe et de l'iode

On voit que la taille de la première sphère de coordination augmente après incorporation des trois produits de fission et que la distorsion diminue avec la taille de la lacune. De plus, la distorsion du réseau est plus grande pour le Xe que pour le Kr, ce qui confirme l'effet stérique. Enfin, l'iode distord moins le réseau que l'iode et ne se positionne pas au milieu de la trilacune, contrairement au xénon et au krypton, ce qui confirme l'effet de la structure électronique.

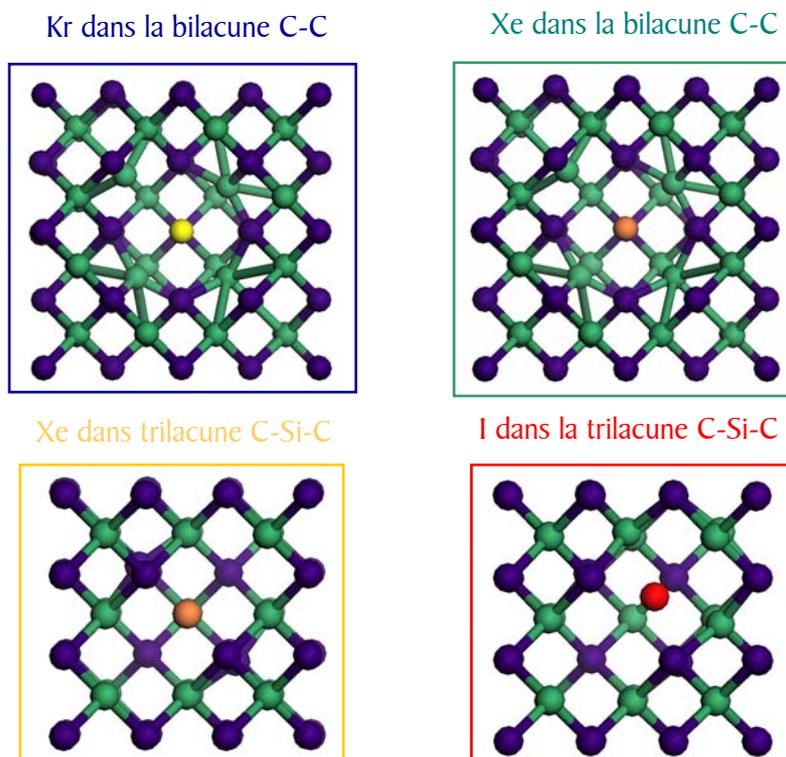


Figure 23 : Environnement local des produits de fission après incorporation dans la bilacune C-C et dans la trilacune C-Si-C

Finalement, j'ai calculé les énergies de solution des quatre produits de fission dans les différentes lacunes (voir Tableau 16). L'énergie de solution est la somme de l'énergie d'incorporation du produit de fission et de formation de la lacune et correspond à l'énergie nécessaire pour créer le défaut et incorporer le produit de fission dans un système initialement sans défaut.

Site	Kr	Xe	I	Cs
Bilacune C-Si	11,7	12,0	7,9	10,9
Lacune C	11,6	13,3	8,4	12,1
Lacune Si	12,7	13,9	9,0	12,0
Trilacune C-Si-C	12,6	13,5	9,1	11,5
Bilacune C-C	13,2	14,8	10,8	14,0
Trilacune Si-C-Si	14,7	15,3	11,8	13,4
Tétralacune Si-C-Si-C	15,0	15,6	12,3	12,8
Dumbbell C-PF	15,8	18,1	-	17,1
Dumbbell Si-PF	16,3	18,5	14,4	17,0
Bilacune Si-Si	17,9	18,9	14,6	16,7
Interstitial H	19,3	18,9	-	17,9

Tableau 16 : Energies de solution (en eV) des quatre produits de fission dans les différentes lacunes, ainsi que les énergies d'incorporation en position interstitielle pour comparaison

On peut voir dans le Tableau 16 que les énergies de solution des produits de fission sont relativement élevées, mais que toutes ces énergies sont plus faibles que les énergies d'incorporation en position interstitielle. Cela signifie qu'il est plus favorable de créer des lacunes complexes et d'y incorporer les produits de fission que de les incorporer en interstitiel. Les lacunes complexes au minimum jusqu'à la tétralacune doivent donc être considérées pour la description du comportement des produits de fission dans le carbure de silicium. Nous étudions également actuellement certaines configurations des hexa et octolacunes pour déterminer leur importance.

Ces résultats ont fait l'objet de 6 présentations lors de congrès et un article sur le sujet est en cours de finalisation [22]. Cette étude continue actuellement par le calcul des propriétés de transport du Xe, Kr et de l'iode dans le SiC.

4 Conclusion - Perspectives

J'ai présenté dans ce document une synthèse des travaux que j'ai effectués depuis mon arrivée au CEA Cadarache en 1999.

J'ai tout d'abord montré des exemples de développements et validations qui constituent le socle des études de modélisation à l'échelle atomique des matériaux nucléaires sous irradiation. En effet, si les méthodes de calcul à cette échelle, et en particulier la théorie de la fonctionnelle de la densité et les potentiels empiriques, ont été évaluées et utilisées de façon intensive pour l'étude de systèmes solides et moléculaires ces trente dernières années, l'étude des matériaux nucléaires est plus délicate, d'une part en raison de la forte corrélation électronique des composés d'actinides, d'autre part en raison de la complexité des phénomènes induits par l'irradiation, et nécessite des développements spécifiques et une évaluation préalable.

Nous avons ainsi développé un nouveau potentiel empirique pour le carbure de silicium dans lequel les interactions entre atomes dépendent non seulement des distances interatomiques, mais également de l'environnement précis de chaque atome, ce qui permet de mieux décrire la liaison covalente. Ce potentiel permet d'obtenir des résultats satisfaisants pour la description des défauts ponctuels et de l'amorphisation dans le carbure de silicium et de leur migration.

Nous avons également implémenté dans le logiciel VASP une méthode basée sur le contrôle des occupations électroniques des orbitales corrélées afin d'atteindre ou d'approcher le plus possible l'état fondamental des systèmes fortement corrélés en DFT+U et l'avons adapté à l'étude des systèmes avec défauts pour obtenir de énergies fiables pour la formation et de migration des défauts.

Nous avons enfin effectué une validation de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour la description d' UO_2 sous irradiation. Nous avons montré d'une part que l'approximation DFT+U, utilisée en contrôlant les occupations électroniques, permet de décrire précisément les propriétés structurales, énergétiques et électroniques de UO_2 cristallin, mais également le comportement des défauts ponctuels dans ce matériau et de fournir des informations quantitatives quant aux propriétés de transport des défauts ponctuels dans le combustible oxyde. D'autre part, nous avons testé la description des liaisons entre gaz rare et matériau en effectuant une étude de petites molécules contenant des gaz rares sur lesquelles des données expérimentales étaient disponibles et pour lesquelles des calculs de référence par des méthodes post-Hartree Fock avaient été publiés ou étaient faisables. Cette étude a confirmé que les liaisons faibles étaient difficiles à modéliser et nous a permis de déterminer un critère permettant de connaître a priori la précision que l'on peut atteindre sur ces liaisons en DFT.

J'ai ensuite présenté plusieurs applications de la modélisation à l'échelle atomique à l'étude de différents matériaux nucléaires. L'étude par la théorie de la fonctionnelle de la densité de l'incorporation de lanthanides et actinides dans des apatites a tout d'abord montré que les lanthanides utilisés comme simulants pour les expériences en laboratoire ont un comportement similaire dans le matériau à celui des actinides, que la stabilité de la matrice dopée est corrélée à la covalence des liaisons formées par

l'élément f et que les actinides forment des liaisons plus covalentes que les lanthanides dans les solides, ainsi que cela avait déjà été montré en solution.

L'investigation par dynamique moléculaire classique du gonflement induit par l'amorphisation dans le carbure de silicium a permis de réconcilier les résultats des expériences et des calculs élastiques et ainsi d'élucider les mécanismes de ce gonflement. De plus, les lois donnant le gonflement en fonction de deux définitions possibles pour la fraction de matériau amorphe, qui peuvent être utilisées dans des modèles de comportement à l'échelle macroscopique, ont été déterminées.

Le calcul des énergies d'activation à la migration des défauts oxygène dans UO_2 en DFT+U avec contrôle des matrices d'occupation orbitale et leur comparaison avec des données expérimentales de la littérature, ainsi qu'avec des nouvelles données issues de mesures couplées de conductivité électrique et de coefficient de diffusion effectuées au LLCC, nous a d'autre part permis de déterminer les mécanismes élémentaires d'autodiffusion de l'oxygène en conditions sous et sur-stœchiométriques. De plus, nous avons mis en évidence la faible énergie de formation des défauts de Schottky, qui sont donc susceptibles de faire partie des défauts majoritairement créés pendant l'irradiation.

Enfin, l'étude de la formation de lacunes jusqu'à la tétralacune dans le carbure de silicium et de l'incorporation de produits de fission dans ce matériau a souligné l'importance des lacunes complexes dans l'incorporation de gaz rares et de produits de fission volatils dans ce matériau.

Ces différents résultats montrent qu'utilisées à bon escient et combinées à des expériences dédiées ou à d'autres méthodes de modélisation, les méthodes de modélisation à l'échelle atomique peuvent apporter des informations indispensables pour améliorer la compréhension des mécanismes élémentaires gouvernant les propriétés des matériaux nucléaires et apporter des réponses à certaines questions opérationnelles. Elles sont cependant souvent délicates à mettre en œuvre, notamment dans le cas des composés d'actinides, et demandent une attention particulière et une vérification préalable de l'adéquation entre la méthode utilisée et les propriétés recherchées.

Les perspectives de ces investigations sont nombreuses, aussi bien dans la continuation directe que sur des nouvelles thématiques. Ces futures études impliqueront la modélisation de systèmes encore plus réalistes, le calcul de propriétés plus complexes et/ou une précision améliorée afin de se rapprocher des conditions expérimentales et de pouvoir identifier les mécanismes complexes mis en jeu lors de l'irradiation. Ces progrès seront cependant conditionnés à une augmentation de la puissance de calcul adéquate et à des développements ciblés dans les méthodes utilisées.

On peut classer ces perspectives de différentes façons : j'ai choisi de les présenter ici par échelle et type de méthode.

En ce qui concerne les méthodes de structure électronique, il s'agira tout d'abord d'améliorer encore la précision des calculs standard sur les composés actinides, en particulier en prenant en compte le couplage spin-orbite et en modélisant des ordres magnétiques non colinéaires, puis le paramagnétisme. Différents états de charge possibles pour les défauts seront également considérés. Ceci sera fait avec Michel Freyss dans le cadre de la thèse d'Emerson Vathonne qui débutera en novembre au laboratoire.

Nous prévoyons en parallèle d'étudier des systèmes de plus grande taille pour déterminer de façon plus précise les énergies de liaisons et de migration des défauts de Schottky et des paires de Frenkel, qui sont des données importantes des modèles à l'échelle mésoscopique.

Dans le cadre du groupement de recherches Matinex, nous avons également débuté en 2011 en collaboration avec Gérald Jomard un projet visant à calculer les temps de vie des positons et l'élargissement Doppler associé dans le SiC, UO₂ et UC pour une comparaison plus précise avec les expériences et une aide à l'identification des nouveaux défauts observés expérimentalement, en particulier par Marie-France Barthe au CEMHTI d'Orléans.

Nous préparons enfin une demande de financement pour un stage post-doctoral consacré au calcul des phonons dans UO₂ cristallin et avec défaut afin de calculer aussi bien les préfacteurs des coefficients de diffusion que des grandeurs thermodynamiques.

Je souhaite également continuer l'étude de validation afin de tester les nouvelles méthodes au fur et à mesure des progrès dans les calculs standard, en particulier sur les composés d'actinides et sur les liaisons avec les gaz rares. Un objectif serait d'estimer la précision attendue en DFT pour des systèmes où très peu de données expérimentales sont disponibles. Cela nécessite cependant d'être en mesure d'effectuer des calculs de référence, par exemple en DFT+DMFT ou avec des méthodes post-Hartree-Fock, sur des systèmes plus réalistes. Ce travail sera fait en collaboration avec des spécialistes de ces méthodes, notamment Bernard Amadon du CEA/DAM et Valérie Brenner du CEA Saclay.

J'ai de plus démarré très récemment dans le cadre d'un stage l'application du modèle à cinq fréquences développé pour les métaux afin de déterminer des coefficients de diffusion effectifs des défauts et produits de fission dans le carbure de silicium et de les comparer aux résultats des expériences menées par Gaëlle Carlot du LLCC et Eric Gilibert du CENBG (Bordeaux). Cette application sera ensuite étendue à UO₂, puis à d'autres composés d'actinides.

Enfin, je prévois d'étendre l'étude faite sur UO₂ à d'autres composés d'actinides puis à des systèmes avec dopants, pour lesquels des données précises ne sont pas disponibles et manquent cruellement. Une étude de l'oxyde d'américium est prévue en collaboration avec Boris Dorado, notre ancien doctorant.

A plus long terme, des études plus réalistes d'oxydes mixtes, grâce à la méthode des "quasi-random structures", la détermination des propriétés en température grâce à la dynamique moléculaire *ab initio* et l'étude des surfaces et interfaces dans les composés d'actinides pourraient être envisagées.

Une partie des études des propriétés qui nous intéressent, en particulier certaines propriétés hors-équilibre, importantes pour la compréhension du comportement des matériaux sous irradiation : cascades de déplacement, formation de bulles, formation et mouvement de dislocations, ne sera pas possible par des méthodes de structure électronique dans un futur proche. Les potentiels empiriques sont des méthodes complémentaires des méthodes de structures électroniques et il est important de les faire évoluer en parallèle.

Le laboratoire souhaite participer au développement de meilleurs potentiels pour les oxydes d'actinides, permettant en particulier de décrire les transferts de charge présents dans ces composés. Le développement d'un tel potentiel pour UO₂ a débuté dans le cadre du groupement de recherche Matinex et nous pouvons y contribuer non seulement grâce aux nouvelles données que nous avons obtenues en DFT+U ou que nous calculerons dans un futur proche, mais aussi en utilisant la connaissance approfondie de ces systèmes acquise au cours des années d'études.

Une collaboration avec Laurent Pizzagalli de Poitiers et Marie-Bernadette Lepetit est également en train de débiter sur le développement de nouveaux potentiels pour l'interaction entre le SiC et les gaz rares avec une forme fonctionnelle plus adaptée à la description des interactions et paramétrée sur des données plus précises. Cette approche pourra ensuite être étendue aux liaisons entre les composés d'actinides et les gaz rares.

Je compte de plus participer à l'amélioration et l'extension de l'approche multi-échelle pour les matériaux combustibles développée au Département d'étude des combustibles et dans le cadre du projet européen F-BRIDGE. Nous souhaitons étendre l'utilisation complémentaire des méthodes de structure électronique et des potentiels empiriques, avec par exemple une exploration globale de l'espace des phases avec des potentiels pour déterminer des configurations ou des chemins de migration intéressants puis un raffinement en DFT. Ce travail est prévu avec Michel Freyss et Guillaume Martin du LLCC.

Je prévois également de continuer l'analyse des données à transférer d'une échelle à l'autre, en particulier pour le passage direct de l'échelle atomique aux modèles macroscopiques. Je souhaite également participer à l'amélioration des modèles cinétiques développés au laboratoire, en particulier par Philippe Garcia et Serge Maillard du LLCC, pour décrire les propriétés de transport des défauts et des produits de fission dans UO_2 .

Nous avons d'autre part commencé, dans le cadre du stage post-doctoral de Kiet Hoang et en collaboration avec Chatanya Deo de Georgia Tech (Etats-Unis), le développement d'un modèle de Monte Carlo cinétique utilisant comme paramètres les données calculées en DFT et en potentiels empiriques.

Enfin, je prévois de continuer à contribuer à l'intégration des différentes compétences nécessaires pour l'étude des matériaux nucléaires en poursuivant le dialogue et les études communes avec les expérimentateurs, aussi bien au sein du LLCC qu'à l'extérieur, et en continuant à jouer un rôle d'interprète entre la recherche fondamentale et les industriels.

5 Bibliographie

- ADA99 C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* 110, 6158 (1999)
- AMA08 B. Amadon, F. Jollet, M. Torrent, *Phys. Rev. B* 77, 155104 (2008)
- AND09 D. A. Andersson, T. Watanabe, C. Deo, B. P. Uberuaga, *Phys. Rev. B* 80, 060101(R) (2009)
- ANI91 V. I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 44, 943 (1991)
- BAR07 A. Barbu, E. Clouet, *Solid State Phenomena* 129, 51 (2007)
- BAZ96 M. Bazant, E. Kaxiras, *Phys. Rev. Lett.* 77, 4370 (1996)
- BAZ97 M. Bazant, E. Kaxiras, J. Justo, *Phys. Rev. B* 56, 8542 (1997)
- BEC93 A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98, 5648 (1993)
- BOC03 M. Bockstedte, A. Mattausch, O. Pankratov, *Phys. Rev. B* 68, 205201 (2003)
- BOL95 W. Bolse, J. Conrad, T. Rödle, T. Weber. *Surf. Coat. Technol.* 927, 74 (1995)
- BOY98 L. Boyer, J. M. Savariault, J. Carpena, J. L. Lacout, *Acta Crystallogr. C* 54, 1057 (1998)
- BRA96 G. Brauer, W. Anwand, P. G. Coleman, A. P. Knights, F. Plazaola, Y. Pacaud, W. Skorupa, J. Störmer, P. Willutzki, *Phys. Rev. B* 54, 3084 (1996)
- BRE90 D.W. Brenner, *Phys. Rev. B* 42, 9458 (1990)
- BRO96 R. Bros, J. Carpena, V. Sere, A. Beltritti, *Radiochim. Acta* 74, 277 (1996)
- CAS00 Code CASTEP version 4.2.1; Accelrys Inc.: San Diego, CA (2000)
- CLA84 K. Clausen, W. Hayes, J. E. Macdonald, R. Osborn, M. T. Hutchings, *Phys. Rev. Lett.* 52, 1238 (1984)
- CRA94 J. Crain, S. J. Clark, G. J. Ackland, M. C. Payne, V. Milman, P. D. Hatton, B. J. Reid, *Phys. Rev. B* 49, 5329 (1994)
- CRO01 J. P. Crocombette, F. Jollet, T. N. Le, T. Petit, *Phys. Rev. B* 64, 104107 (2001)
- CZY94 M.T. Czyzyk, G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* 49, 14211 (1994)
- DEL90 B. J. Delley, *Chem. Phys.* 92, 508 (1990)
- DEL00 B. J. Delley, *Chem. Phys.* 113, 7756 (2000)
- DEV98 R. Devanathan, T. Diaz de la Rubia, W.J. Weber, *J. Nucl. Mater.* 253, 47 (1998)
- DOR09 B. Dorado, M. Freyss, G. Martin, *Eur. Phys. J. B* 69, 203 (2009)
- DOR10 B. Dorado, Thèse de l'université de la Méditerranée – Aix- Marseille II (2010)

- DOV09 R. Dovesi, V. R. Saunders, R. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, P. D'Arco, M. Llunell, CRYSTAL09 User's Manual, University of Torino, Torino (2009)
- DUD98 S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, A. P. Sutton, Phys. Rev. B 57, 1505 (1998)
- ELL94 J. C. Elliott, Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates, Studies in Inorganic Chemistry, Elsevier: New York (1994)
- EHR05 P. Erhart, K. Albe, Phys. Rev. B 71, 035211 (2005)
- FIN92 F. Finocchi, G. Galli, M. Parrinello, C.M. Bertoni, Phys. Rev. Lett. 68, 3044 (1992)
- FRI76 I.J. Fritz, J. Appl. Phys. 47, 4353 (1976)
- GAU03 Gaussian 03, Revision C.02, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel *et al.*, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2004)
- GAU09 Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel *et al.*, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2009)
- GEN10 H. Y. Geng, Y. Chen, Y. Kaneta, M. Kinoshita, Q.Wu, Phys. Rev. B 82, 094106 (2010)
- GEO96 A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, M. J. Rozenberg, Rev. Mod. Phys. 68, 13 (1996)
- GIA00 L. Giancarli, M. Ferrari, M.A. Fütterer, S. Malang, Fusion Eng. and Design 49-50, 445, (2000)
- GIF02 Generation IV technology roadmap, <http://www.gen-4.org/Technology/roadmap.htm> (2002)
- GON02 X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas *et al.*, Comput. Mater. Sci. 25, 478 (2002)
- GON09 X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade *et al.*, Comput. Phys. Commun. 180, 2582 (2009)
- GOU07 T. Gouder, A. Seibert, L. Havela, J. Rebizant, Surf. Sci. 601, L77 (2007)
- GRI06 S. Grimme, J. Comp. Chem. 27, 1787 (2006)
- GUI04 D. Guillaumont, J. Phys. Chem. A 108, 6893 (2004)
- GUP07 F. Gupta, G. Brillant, A. Pasturel, Philos. Mag. 87, 2561 (2007)
- HAM98 F. A. Hamprecht, A. Cohen, D. J. Tozer, N. C. Handy, J. Chem. Phys. 109, 6264 (1998)
- HEN00 G. Henkelman, H. Jónsson, J. Chem. Phys. 113, 9978 (2000)
- HEY03 J. Heyd, G. Scuseria, J. Chem. Phys. 118, 8207 (2003)
- HEY06 J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. 124, 219906 (2006)
- HUB63 J. Hubbard, Proc. R. Soc. London, Ser. A 276, 238 (1963)
- IDIO4 M. Idiri, T. LeBihan, S. Heathman, J. Rebizant, Phys. Rev. B 70, 014113 (2004)
- IWA06 M. Iwasawa, Y. Chen, Y. Kaneta, T. Ohnuma, H.-Y. Geng, M. Kinoshita, Mater. Trans. 47, 2651 (2006)
- JOL09 F. Jollet, G. Jomard, B. Amadon, J. P. Crocombette, D. Torumba, Phys. Rev. B 80, 235109 (2009)

- JOM08 G. Jomard, B. Amadon, F. Bottin, M. Torrent, *Phys. Rev. B* 78, 075125 (2008)
- JON08 J. Jonnet, P. Van Uffelen, T. Wiss, D. Staicu, B. Remy, J. Rest, *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B* 266, 3008 (2008)
- JUS98 J. Justo, M. Bazant, E. Kaxiras, V. Bulatov, S. Yip, *Phys. Rev. B* 58, 2539 (1998)
- KAR94 K. Karch, P. Pavone, W. Windl, O. Schütt, D. Strauch, *Phys. Rev. B* 50, 17054 (1994)
- KAR96 K. Karch, F. Bechstedt, P. Pavone, D. Strauch, *Phys. Rev. B* 53, 13400 (1996)
- KEL87 P.J. Kelly, M.S.S. Brooks, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 83, 1189 (1987)
- KER07 X. Kerbirou, M.-F. Barthe, A. Gentils, P. Desgardin, *Phys. Status Solidi C* 4, 3650 (2007)
- KHR03 L. Khriachtchev, H. Tanskanen, A. Cohen, R. Benny Gerber, J. Lundell, M. Pettersson, H. Kiljunen, M. Räsänen, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 6876 (2003)
- KIL88 J. C. Killeen, *J. Nucl. Mater.* 88, 185 (1980)
- KIM81 K. Kim, D. Olander, *J. Nucl. Mater.* 102, 192 (1981)
- KOT92 A. Kotani, T. Yamazaki, *Prog. Theor. Phys.* 108, 117 (1992)
- KOT06 G. Kotliar, S. Y. Savrasov, K. Haule, V. S. Oudovenko, O. Parcollet, C. A. Marianetti, *Rev. Mod. Phys.* 78, 865 (2006)
- KRE93 G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 47, 558 (1993)
- KRE96a G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* 6, 15 (1996)
- KRE96b G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 54, 11169 (1996)
- KUD02 K. N. Kudin, G. E. Scuseria, R. L. Martin, *Phys. Rev. Lett.* 89, 266402 (2002)
- LAJ87 L. A. Lajohn, P. A. Christiansen, *J. Chem. Phys.* 87, 2812 (1987)
- LAR07 P. Larson, W. R. L. Lambrecht, A. Chantis, M. van Schilfgaarde, *Phys. Rev. B* 75, 045114 (2007)
- LEP89 M. B. Lepetit, J. P. Malrieu, M. Péliissier, *Phys. Rev. A* 39, 981 (1989)
- LEP90 M. B. Lepetit, J. P. Malrieu, F. Spiegelmann, *Phys. Rev. B* 41, 8093 (1990)
- LI97 J. Li, L.J. Porter, S. Yip, *J. Nucl. Mater.* 246, 53 (1997)
- LIE95 A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, J. Zaanen, *Phys. Rev. B* 52, R5467 (1995)
- LOU99 V. Louis-Achille, Thèse de l'Université de Paris VI (1999)
- LOU00 V. Louis-Achille, M. Defranceschi, *Int. J. Quantum Chem.* 77, 991 (2000)
- LUC05 G. Lucas, L. Pizzagalli, *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B* 229, 359 (2005)
- LUC07 G. Lucas, L. Pizzagalli, *Nucl. Instrum. Methods B* 255, 124 (2007)
- LUN99 J. Lundell, M. Pettersson, M. Räsänen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, 4151 (1999)
- LUN02 J. Lundell, A. Cohen, R. B. Gerber, *J. Phys. Chem.* 106, 1950 (2002)

- MAI11 S. Maillard, R. Skorek, A. Michel, T. Jourdan, G. Carlot, E. Gilibert, Defect Diffus. Forum (2011)
- MAR10 G. Martin, P. Garcia, C. Sabathier, L. V. Brutzel, B. Dorado, F. Garrido, S. Maillard, Phys. Lett. A 374, 3038 (2010)
- MAT87 Hj. Matzke, J. Chem. Soc., Faraday Trans II 83, 1157 (1987)
- MAT90 Hj. Matzke, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 86, 1243 (1990)
- MCD04a S.A.C. McDowell, Chem. Phys. Lett. 396, 346 (2004)
- MCD04b S.A.C. McDowell, Mol. Phys. 102, 1441 (2004)
- MER10 B. Meredig, A. Thompson, H. A. Hansen, C. Wolverton, Phys. Rev. B 82, 195128 (2010)
- MUL55 R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. 23, 1833-1840 (1955)
- NER09 P. Nerikar, T. Watanabe, J. S. Tulenko, S. R. Phillpot, S. B. Sinnott, J. Nucl. Mater. 384, 61 (2009)
- NIP97 R. Nipoti, E. Albertazzi, M. Biancon, R. Lotti, G. Lulli, M. Cervera, A. Carnera, Appl. Phys. Lett. 70, 3425 (1997)
- NOI06 L. Noirot, J. Nucl. Sci. Technol. 43, 1149 (2006)
- PAN02 J. Panek, Z. Latajkaa, J. Lundell, Phys. Chem. Chem. Phys. 4, 2504 (2002)
- PAR94 C. H. Park, B.-H. Cheong, K.-H. Lee; K. J. Chang, Phys. Rev. B 49, 4485 (1994)
- PAY92 M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. 64, 1045 (1992)
- PER81 J. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B23, 5048 (1981)
- PER92 J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992)
- PER96 J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)
- PET98 T. Petit, C. Lemaignan, F. Jollet, B. Bigot, A. Pasturel, Philos. Mag. B 77, 779 (1998)
- PET99 M. Pettersson, L. Khriachtchev, J. Lundell, M. Räsänen, J. Am. Chem. Soc. 121, 11904 (1999)
- PET03 L. Petit, A. Svane, Z. Szotek, W. M. Temmerman, Science, 301, 498 (2003)
- PIC00 C. J. Pickard, B. Winkler, R. K. Chen, M. C. Payne, M. H. Lee, J. S. Lin, J. A. White, V. Milman, D. Vanderbilt, Phys Rev Lett 85, 5122 (2000)
- PIZ06 L. Pizzagalli, P. Beauchamp, J Rabier, Phil. Mag. 83, 1191 (2003)
- PRO07 I. D. Prodan, G. E. Scuseria, R. L. Martin, Phys. Rev. B 76, 033101 (2007)
- RIF04 J. Rifkin, <http://xmd.sourceforge.net> (2004)
- ROY08 L. E. Roy, T. Durakiewicz, R. L. Martin, J. E. Peralta, J. Comput. Chem. 29, 2288 (2008)
- RUN01 N. Runeberg, M. Pettersson, L. Khriachtchev, J. Lundell, M. Räsänen, J. Chem. Phys. 114, 836 (2001)

- SAL04 M. Salvador, J.M. Perlado, A. Mattoni, F. Bernardini, L. Colombo, J. Nucl. Mater. 329-333, 1219 (2004)
- SCH01 A. B. Shick, W. E. Pickett, A. I. Lichtenstein, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 114, 753 (2001)
- SEG02 M. D. Segall, P. L. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne, J. Phys.: Condens. Matt. 14, 2717(2002)
- SHE02 Y. Sheng, J. Leszczynski, J. Phys. Chem. A 106, 12095 (2002)
- STI85 F. Stillinger, T. Weber, Phys. Rev. B 31, 5262 (1985)
- SVA96 A. Svane, Phys. Rev. B 53, 4275 (1996)
- TER89 J. Tersoff, Phys. Rev. B 39, 5566 (1989)
- TER94 J. Tersoff, Phys. Rev. B 49, 16349 (1994)
- TES83 K. Teske, H. Ullmann, D. Rettig, J. Nucl. Mater. 116, 260 (1983)
- TOC01 R.R. Toczyłowski, F. Doloresco, S.M. Cybulski, J. Chem. Phys. 114, 851 (2001)
- TOR08 M. Torrent, F. Jollet, F. Bottin, G. Zérah, X. Gonze, Comput. Mater. Sci. 42, 337 (2008)
- VOS80 S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980)
- WEB98 W.J. Weber, R.C. Ewing, C.R.A. Catlow, T. Diaz de la Rubia, L.W. Hobbs, C. Kinoshita, H. Matzke, A.T. Motta, M. Nastasi, E.K.H. Salje, E.R. Vance, S.J. Zinkle, J. Mater. Res. 13, 1434 (1998)
- WIL78 B. T. M. Willis, Proc. R. Soc. Lond. A 274, 122(1963)
- WIL06 M. Willander, M. Friesel, Q. Wahab, B. Straumal, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 17, 1 (2006)
- WOO79 M.H. Wood, J. Nucl. Mater. 82, 257 (1979)
- YU09 J. Yu, R. Devanathan, W. J. Weber, J. Phys.: Condens. Matter 21, 435401 (2009)
- YUN06 Y. Yun, Ph.D. Thesis, University of Kyung Hee (2006)
- YVO09 P. Yvon, F. Carré, J. Nucl. Mater. 385, 217 (2009)
- ZHA91 S.B. Zhang, J.E. Northrup, Phys. Rev. Lett. 67, 2339 (1991)
- ZHA97 Y. Zhang, W. Pan, W. Yang, J. Chem. Phys. 107, 7921 (1997)
- ZHA06 Y. Zhao, D. G. Truhlar, J. Phys. Chem. A 110, 5121 (2006)
- ZHA08 Y. Zhao, D. G. Truhlar, Theor. Chem. Acc. 120, 215 (2008)
- ZYW99 A. Zywiets, J. Furthmüller, F. Bechstedt, Phys. Rev. B 59, 15166 (1999)

6 Curriculum vitae

39 ans, nationalité française

6.1 Formation

- 1995–1998 Doctorat en Sciences de l'Université Paris XI. Spécialité : Chimie Informatique et Théorique - mention Très Honorable avec les félicitations du jury
- 1994–1995 DEA de Chimie Informatique et Théorique, Université Paris XI, 1ère, mention Bien
- 1991–1994 Ecole Européenne des Hautes Etudes des Industries Chimiques de Strasbourg (E.H.I.C.S.) - Option : Physico-chimie des matériaux. Diplômée en juin 1994 5ème/67
- 1989–1991 Mathématiques Supérieures et Mathématiques Spéciales au Lycée Descartes, Tours
- Juin 1989 Baccalauréat C mention Très Bien

6.2 Expérience professionnelle

Depuis septembre 2007 : Participation à la proposition puis à la gestion du projet européen F-BRIDGE "Basic Research for Innovative Fuel Design for GEN IV systems" (FP7, mars 2008 - février 2012)

- ◆ Coordinatrice adjointe du projet
- ◆ Responsable des relations avec plusieurs autres projets européens (CP-ESFR, GETMAT, PERFORM60)
- ◆ Responsable du work package 2-2 "Multi-scale modelling exercise on uranium dioxide: transport and thermo-mechanical properties"

Depuis septembre 2003 : Ingénieur de recherche au Laboratoire des Lois de Comportement du Combustible, DEN/DEC/SESC, Commissariat à l'Energie Atomique, Centre d'Etudes de Cadarache

- ◆ Modélisation multi-échelle des matériaux combustibles sous irradiation
- ◆ Etude par méthodes de structure électronique des propriétés de transport des défauts et produits de fission dans le dioxyde d'uranium
- ◆ Etude par méthodes de structure électronique de l'incorporation et des propriétés de transport de produits de fission dans plusieurs polytypes du carbure de silicium
- ◆ Etude par méthodes de structure électronique et dynamique moléculaire classique des effets de l'irradiation dans le carbure de silicium

Février 2002 – janvier 2003 : “Visiting Scientist” en mission pour le CEA au Département d’Ingénierie Nucléaire du Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, USA

- ♦ Etude par dynamique moléculaire classique des conséquences de l’irradiation dans le carbure de silicium, en particulier amorphisation et gonflement
- ♦ Etude par fonctionnelle de la densité de défauts ponctuels dans différents oxydes

Septembre 1999 – aout 2003 : Ingénieur de recherche au Laboratoire de Chimie du Conditionnement, DEN/DED/SEP, Commissariat à l’Energie Atomique, Centre d’Etudes de Cadarache

- ♦ Etude de la stabilité et structure électronique des nouvelles matrices de conditionnement des radionucléides séparés. Corrélation entre types de liaisons et propriétés des matrices
- ♦ Etude des effets de l’irradiation dans les matrices de conditionnement

Décembre 1998 – Septembre 1999 : Chargée de recherche au niveau post-doctoral au Laboratoire National d’Oak Ridge, USA

- ♦ Etude de la relaxation de surfaces métalliques à partir des propriétés du solide infini
- ♦ Etude dynamique de l’évolution d’agrégats sur une surface métallique par Monte Carlo cinétique

Octobre 1995 – novembre 1998 : Doctorante au Laboratoire de Chimie Théorique, DSM/DRECAM, Commissariat à l’Energie Atomique, Centre d’Etudes de Saclay

- ♦ Etude de petits agrégats mixtes silicium-carbone par les méthodes de la fonctionnelle de la densité (DFT) et par la dynamique moléculaire quantique (Méthode Car-Parrinello)
- ♦ Etude d’agrégats mixtes ioniques ou iono-covalents par la DFT et par des potentiels modèles
- ♦ Application de la méthode de croissance Monte Carlo à différents types d’agrégats, écriture d’un code

6.3 Domaines de compétences

Physico-Chimie

- ♦ Propriétés thermodynamiques et de transport des matériaux semi-conducteurs, en particulier matériaux d’intérêt pour le nucléaire et évolution sous irradiation
- ♦ Méthodes de calcul de structure électronique : théorie de la fonctionnelle de la densité, méthodes post-Hartree-Fock ; potentiels empiriques ; dynamique moléculaire classique et ab initio ; méthodes globales d’exploration de surfaces d’énergie potentielle, dont Monte Carlo ; approches multi-échelles

Nucléaire

Connaissance approfondie du domaine acquise lors de la Formation Nucléaire de Base, Cadarache, septembre-décembre 2003

Langues

- ◆ Anglais et allemand : courants
- ◆ Espagnol, russe : notions

Informatique

- ◆ Administration UNIX et PC, langages Fortran et C
- ◆ Ecriture de codes, utilisation de codes de chimie quantique, de physique du solide et de visualisation : VASP, ABINIT, Castep, DMol, Gaussian, Materials Studio, XCrysden

6.4 Distinctions

- 2000 Lauréate d'une des cinq bourses Joliot-Curie du CEA, permettant à des jeunes chercheurs du CEA d'aller travailler un an dans un laboratoire à l'étranger (financement des frais de voyage et de mission).

6.5 Encadrement

- ◆ Co-encadrement de la thèse d'Emerson Vathonne (50 %), thèse CEA, 2011-2014
- ◆ Encadrement du stage post-doctoral de Kiet Hoang, 2009-2011
- ◆ Co-encadrement de la thèse de Boris Dorado (50 %), thèse CEA, soutenue en septembre 2010
- ◆ Encadrement de stagiaires de Master 1 et Master 2 en 2009, 2010 et 2011 : Yannis Major, Mohamed Major (Université de Marseille), Sleiman Aoun (Ecole Centrale Nantes), Michael Cooper (Imperial College London)
- ◆ Co-encadrement de la thèse de Guillaume Lucas (20 %), BDI université Poitiers, soutenue en octobre 2007
- ◆ Encadrement du stage post-doctoral de Fabienne Ribeiro, 2004-2005
- ◆ Participation à l'encadrement d'Antonino Romano, thèse du Massachusetts Institute of Technology, soutenue en 2003

6.6 Enseignement

- ◆ Cours sur l'utilisation combinée de la modélisation à l'échelle atomique et des expériences pour l'étude des propriétés de transport dans les matériaux combustibles à la 2^{ème} école F-BRIDGE sur "Synergy between modelling and experiments for the investigation of nuclear fuels and materials under irradiation", Cambridge, Royaume-Uni, 19-23 septembre 2011

- ◆ Cours sur les méthodes de modélisation à l'échelle atomique et la modélisation multi-échelle et leur utilisation pour l'étude des matériaux combustibles à l'Ecole Frédéric Joliot-Otto Hahn "High-fidelity modelling for nuclear reactors : challenges and prospects", Karlsruhe, Allemagne, 24 août - 2 septembre 2011
- ◆ Cours sur les méthodes de modélisation à l'échelle mésoscopique à l'école F-BRIDGE consacrée aux "ceramic nuclear fuel and cladding material", Karlsruhe, Allemagne, 28 septembre - 2 octobre 2010
- ◆ Participation à la préparation des cours "Modelling and experiments for improving nuclear fuel models and performance: numerical and experimental simulation at the atomic scale" donnés par Carole Valot lors de la Users Week 2009 de l'Advanced Test Reactor National Scientific User Facility, Idaho National Laboratory, Etats-Unis et à l'Ecole Frédéric Joliot-Otto Hahn 2008 à Aix-en-Provence, et par Michel Freyss lors de l'advanced training workshop de ICTP/IAEA en mars 2010 à Trieste, Italie

6.7 Organisation d'évènements

- ◆ Co-organisatrice du symposium A "Material Challenges in Current and Future Nuclear Technologies" au "Fall meeting" de la "Materials Research Society", Boston, Etats-Unis, 28 novembre-3 décembre 2011
- ◆ Co-organisatrice de la deuxième école du projet européen F-BRIDGE "Synergy between modelling and experiments for the investigation of nuclear fuels and materials under irradiation", Cambridge, Royaume-Uni, 19-23 septembre 2011
- ◆ Co-organisatrice de l'édition 2011 du workshop "Materials Modeling and Simulation for Nuclear Fuels" (MMSNF), Aix en Provence, 26-28 septembre 2011
- ◆ Co-organisatrice de la première école du projet européen F-BRIDGE "F-BRIDGE school on ceramic nuclear fuel and cladding material", Karlsruhe, Allemagne, 28 septembre-2 octobre 2010
- ◆ Co-organisatrice d'un workshop du centre européen de calcul atomique et moléculaire (CECAM) : "Modelling of Nuclear Energy Environment: State of the Art and Beyond", Paul Scherrer Institut, Suisse, 26-29 Avril 2010
- ◆ Co-organisatrice de l'atelier du groupement de recherches MATINEX "Modélisation à l'échelle atomique du comportement des matériaux céramiques soumis à des conditions extrêmes", Aix-en-Provence, 7 novembre 2008
- ◆ Co-organisatrice de l'école du "Theoretical User Laboratory" du réseau européen d'excellence Actinet "Theoretical methods and experimental techniques for the investigation of solid actinides compounds", CEA Cadarache, 12-17 novembre 2007
- ◆ Organisatrice d'une session "Multiscale modeling of irradiation effects in solids and associated out-of-equilibrium processes" lors de l'"International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering", Athènes, Grèce, 19-23 novembre 2004

6.8 Expertise

- ◆ Referee pour plusieurs publications scientifiques: Journal of Chemical Physics, Journal of Physical Chemistry B, Journal of Nuclear Materials et Journal of Physics: condensed matter : 11 rapports
- ◆ Membre du comité technique "chimie théorique" du Grand Equipement National Calcul Intensif (GENCI) depuis 2008 : Revue des demandes d'heures de calculs (environ 120 par an pour le comité)
- ◆ Responsable du groupe d'experts "Validation and Benchmark of Methods" du "Working Party on Multiscale Modelling of Fuel and Structural Materials for Nuclear Systems" (WPMM) de l'OCDE/NEA (2009-2012) : rédaction d'un livre de revue
- ◆ Membre du jury de thèse de Azzam Charaf Eddin, Université de Poitiers, 16 novembre 2011

6.9 Collaborations scientifiques

- ◆ Bernard Amadon, Gérald Jomard, Marc Torrent, François Jollet, CEA, DAM, Bruyères-le-Châtel : modélisation par des méthodes de structure électronique de composés d'actinides
- ◆ Blas Uberuaga, David Andersson, Christopher Stanek, Materials Science and Technology Division, Los Alamos National Laboratory, USA : modélisation à l'échelle atomique de composés d'actinides, en particulier UO_2
- ◆ Yves Ferro, Alain Allouche, PIIM, Université de Marseille : modélisation par la théorie de la fonctionnelle de la densité du carbure de silicium et des liaisons formées par les gaz rares
- ◆ Valérie Brenner : modélisation par des méthodes de structure électronique des liaisons formées par les gaz rares
- ◆ Laurent Pizzagalli, Laboratoire de Physique des Matériaux (PPRIME), Université de Poitiers : modélisation à l'échelle atomique du carbure de silicium et des liaisons formées par les gaz rares
- ◆ Robin Grimes, Imperial College London, Royaume-Uni : modélisation à l'échelle atomique de composés d'actinides, en particulier UO_2
- ◆ Matthias Krack, Paul Scherrer Institut, Suisse : modélisation par des méthodes de structure électronique de composés d'actinides
- ◆ Sydney Yip, Massachusetts Institute of Technology, Etats-Unis : modélisation à l'échelle atomique des effets de l'irradiation

6.10 Activités de vulgarisation scientifique

- ◆ Animatrice lors des journées portes ouvertes du CEA depuis 1999
- ◆ Animatrice aux fêtes de la science, carrefour des métiers scientifiques et pour l'opération "Scientifiques dans les classes" depuis 2003
- ◆ Article dans les Techniques de l'ingénieur

6.11 Activités connexes

- ◆ Secouriste du travail et membre de l'équipe de première intervention de mon bâtiment
- ◆ Responsable de la gestion des PC et des stations de travail du laboratoire (17 chercheurs permanents, 8 chercheurs non permanents et au moins 5 stagiaires par an), ainsi que de l'assistance aux utilisateurs de 2000 à 2010
- ◆ Membre du conseil d'unité du Service d'études et de simulation du comportement des combustibles de 2006 à 2011 et du Département d'études des combustibles de 2009 à 2011 : instances d'information et de débat sur la vie du service/département et les conditions de travail

6.12 Activités extra-professionnelles

Chant, chorale, randonnée, ski

Présidente de la section ski de l'Association sportive du CEA Cadarache depuis 2005

Moniteur Fédéral 2^{ème} degré de ski alpin (formation d'entraîneur en cours)

7 Liste de publications et communications

7.1 Publications dans journaux à comité de lecture

1. M. Bertolus, V. Brenner, Ph. Millié : "Monte Carlo growth method: application to molecular clusters", *Z. Phys. D* 39, 239 (1997)
2. M. Bertolus, V. Brenner, Ph. Millié : "Can we rationalize the structure of small silicon-carbon clusters?", *Eur. Phys. J. D* 1, 197 (1998)
3. M. Bertolus, V. Brenner, Ph. Millié : "Influence of covalence and anion symmetry on the structure of small ionic-covalent clusters: Study of sodium and silver hydroxides", *Eur. Phys. J. D* 11, 387 (2000)
4. M. Bertolus, V. Brenner, Ph. Millié : "Are lithium hydride clusters purely ionic ? Study using model potentials and density functional theory", *J. Chem Phys.* 115, 4070 (2001)
5. A. Romano, M. Bertolus, M. Defranceschi, S. Yip : "Modeling SiC Swelling under Irradiation: Influence of Amorphization", *Nucl. Instrum. and Methods B*, 202, 100 (2003)
6. M. Bertolus, F. Finocchi, P. Millié : "Investigating bonding in small Silicon-Carbon clusters: exploration of the potential energy surfaces of Si_3C_4 , Si_4C_3 and Si_4C_4 using *ab initio* molecular dynamics", *J. Chem. Phys.* 120, 4333 (2004) et 120, 10853 (2004)
7. F. Ribeiro, E. Castelier, M. Bertolus, M. Defranceschi : "Molecular Dynamics as a tool to interpret macroscopic amorphization-induced swelling in Silicon Carbide", *Eur. Phys. J. B* 52, 163 (2006)
8. M. Bertolus, M. Defranceschi : "Towards the comparison of Rare Earth Elements and actinide behavior in materials: a computational study of Ce and U-bearing britholites", *J. Phys. Chem. B* 110, 19226 (2006)
9. M. Bertolus, M. Defranceschi : "Optimizing the formula of Rare Earth-bearing materials: a computational chemistry investigation of Nd-bearing apatite", *Int. J. Quant. Chem.* 107, 712 (2007)
10. M. Bertolus, F. Ribeiro, M. Defranceschi : "Mechanisms of amorphization-induced swelling in Silicon Carbide: the Molecular Dynamics answer", *Eur. Phys. J. B*, 60, 423 (2007)
11. B. Dorado, B. Amadon, M. Freyss, M. Bertolus : "DFT+U calculations of the ground state and metastable states of uranium dioxide", *Phys. Rev. B* 79, 235125 (2009)
12. G. Lucas, M. Bertolus, L. Pizzagalli : "An Environment-Dependent Interatomic Potential for silicon carbide", *J. Phys.: Condens. Matter* 22, 035802 (2010)
13. B. Dorado, J. Durinck, P. Garcia, M. Freyss, M. Bertolus : "An atomistic approach to self-diffusion in uranium dioxide", *J. Nucl. Mater.* 400, 103 (2010)

14. B. Dorado, M. Freyss, G. Jomard, M. Bertolus : "Stability of oxygen point defects in UO_2 by first-principles DFT+U calculations: importance of occupation matrix control and Jahn-Teller distortion", *Phys. Rev. B* 82, 035114 (2010)
15. B. Dorado, P. Garcia, G. Carlot, C. Davoisne, M. Fraczkiewicz, B. Pasquet, M. Freyss, C. Valot, G. Baldinozzi, D. Simeone, M. Bertolus : "First-principles and experimental study of oxygen diffusion in uranium dioxide", *Phys. Rev. B* 83, 035126 (2011)
16. C. Valot, M. Bertolus, R. Konings, J. Somers, R. Konings : "Basic research in support of innovative fuels design for the GEn IV systems: The F-BRIDGE project", *Nucl. Eng. Des.* 241, 3521 (2011)
17. B. Dorado, B. Amadon, G. Jomard, M. Freyss, M. Bertolus : "Comment on "Interplay of defect cluster and the stability of xenon in uranium dioxide from density functional calculations"", *Phys. Rev. B* 84, 096101 (2011)
18. S.C. Middleburgh, D.C. Parfitt, C.L. Bishop, R.W. Grimes, B. Dorado, M. Bertolus, P.R. Blair, L. Hallstadius : "Solubility of trivalent cations into uranium dioxide", *J. Nucl. Mater.* 420, 258 (2012)
19. M. Bertolus, M. Major, V. Brenner : "Assessment of density functional theory for bonds formed between rare gases and open-shell atoms: computational study of small molecules containing He, Kr and Xe", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, à paraître, DOI : 10.1039/c1cp22324k (2012)
20. B. Dorado, D.A. Andersson, C.M. Stanek, B.P. Uberuaga, Ph. Garcia, G. Martin, M. Freyss, M. Bertolus, "Uranium self-diffusion in uranium dioxide within the DFT+U formalism: from point defect formation energies to migration mechanisms", soumission prévue en novembre 2011
21. M. Bertolus, B. Dorado, M. Freyss, B. Amadon : "Assessment of DFT, DFT+U and DFT+DMFT for uranium dioxide", soumission prévue en novembre 2011
22. M. Bertolus, Y. Major, S. Aoun : "Density functional theory investigation of the incorporation of volatile fission products in cubic SiC ", soumission prévue en décembre 2011

7.2 Proceedings de congrès

23. M. Freyss, M. Bertolus, B. Dorado : "Modélisation ab initio de céramiques pour les combustibles nucléaires", Proceedings du congrès Matériaux 2010, Nantes, 18-22 octobre 2010

7.3 Autres publications

24. M. Bertolus, M. Defranceschi : "Les apatites : des phosphates naturels", les techniques de l'ingénieur AF6, AF 6610 (2004)

7.4 Rapports internes CEA

25. "Rapport sur la faisabilité scientifique des matrices nouvelles de conditionnement des radionucléides à vie longue", Rapport Technique DEN/DDIN/DPRGD/2001/3
26. M. Bertolus, M. Freyss : "Apport de la modélisation atomistique à la compréhension du rôle des éléments d'addition sur la limitation des effets de diffusion dans le système U-Mo-Al : proposition de programme d'étude", Note technique DEC/SESC/LLCC 05-014
27. M. Bertolus : "Modélisation ab initio du comportement des gaz de fission dans les matériaux nucléaires : bibliographie et programme de validation des études utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité", Note technique DEC/SESC/LLCC 06-013
28. M. Bertolus, P. Garcia, M. Freyss, G. Martin, B. Dorado, S. Maillard, A. Bouloré : "Réflexion sur le transfert des résultats de la modélisation à l'échelle atomique sur UO₂ vers les codes mésoscopiques, en particulier MOGADOR", Note technique DEC/SESC/LLCC 09-008
29. G. Martin, C. Riglet-Martial, P. Garcia, S. Maillard, G. Carlot, C. Sabathier, M. Freyss, M. Bertolus, J.-C. Dumas : "Proposition d'un programme pluriannuel de R & D amont en soutien de l'innovation combustible pour les réacteurs à eau légère", Note technique DEC/SESC/LLCC 10-013

7.5 Rapports du projet européen F-BRIDGE

30. M. Bertolus, M. Freyss, G. Martin, B. Dorado, L. Van Brutzel, A. Chartier, R. Grimes, D. Parfitt, C. Bishop, M. Krack, F. Devynck, K. Govers : "Development and assessment of atomistic modelling methods for the investigation of fuel materials under operational conditions", F-BRIDGE deliverable D221 (2010)
31. D. Staicu, S. Nichenko, E. Yakub, M. Bertolus, M. Freyss, G. Martin, B. Dorado, L. Van Brutzel, Alain Chartier, R. Grimes, D. Parfitt, C. Bishop, M. Krack, F. Devynck, K. Govers : "Investigation of the transport and mechanical properties of bulk UO₂ containing defects and or fission products using atomistic methods", F-BRIDGE deliverable D222 (2011)

7.6 Communications invitées

1. M. Bertolus : " First-principles study of crystalline host phases for nuclear waste", Accelrys Materials Studio Seminar Series, Milan, Italie, 19 septembre 2001
2. M. Bertolus, B. Dorado, M. Freyss, P. Garcia : "Atomic scale modelling of uranium dioxide under irradiation: *Ab initio* results and links with mesoscale models", Thomas Young Center Nuclear Workshop, Imperial College, Londres, Royaume-Uni, 19-20 novembre 2009

7.7 Communications orales à l'occasion de congrès

3. M. Bertolus, F. Finocchi, P. Millié : "Investigating bonding in small Silicon-Carbon clusters: exploration of the potential energy surfaces of Si_3C_4 , Si_4C_3 and Si_4C_4 using *ab initio* Molecular Dynamics", American Physical Society Centennial Meeting, Atlanta, USA, 20-26 mars 1999
4. M. Bertolus, M. Defranceschi : "Etudes par les méthodes de la fonctionnelle de la densité de matrices aprotiques dopées en lanthanides et actinides", Journées "Structure Electronique des Matériaux", Aspet, 22-24 janvier 2001
5. M. Bertolus, A. Romano, J. Li, M. Defranceschi, S. Yip : "Influence of radiation-induced disordering on SiC properties : a molecular dynamics study", 6th International Conference on Computer Simulation of Radiation Effects in Solids, Dresde, Allemagne, 23-27 juin 2002
6. M. Bertolus, M. Defranceschi : "Comparison of Rare-Earth Element and Actinide Incorporation in Crystalline Phases: Theoretical Study of Ce and U-bearing Britholites", 5th International Conference on f-Elements, ICFE 2005, Genève, Suisse, 24-29 août 2003
7. M. Bertolus, M. Defranceschi : "Comparison of Rare-Earth and actinide behavior in materials: stability and electronic properties of Ce and U-bearing britholites", 34^{èmes} Journées des Actinides, Heidelberg, Allemagne, 17-20 avril 2004
8. M. Bertolus, F. Ribeiro : "Investigation of Amorphisation-induced Swelling in SiC: a Classical Molecular Dynamics Study", International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering, ICCMSE 2004, Athènes, Grèce, 19-23 novembre 2004
9. M. Bertolus, M. Defranceschi : "Actinide behavior in materials : stability and electronic properties of an Am-bearing britholite" 35^{èmes} Journées des Actinides, Baden bei Wien, Autriche, 23-26 avril 2005
10. M. Bertolus, M. Defranceschi : "Optimisation de la formulation de matériaux hôtes pour les actinides : Etude par la DFT d'apatites substituées au néodyme et à l'américium", GDR DFT, Cap d'Agde, 18-20 mai 2005
11. M. Bertolus, F. Ribeiro : "Amorphization-induced Swelling in SiC: the Classical Molecular Dynamics Answer", 4th Workshop on Materials Models and Simulations for Nuclear Fuels, MMSNF-4 Workshop, Washington DC, USA, 17-18 novembre 2005
12. M. Bertolus, F. Ribeiro : "Classical Molecular Dynamics as a Tool to Interpret Macroscopic Amorphization-Induced Swelling in Silicon Carbide", 8th Conference on computer simulation of irradiation effects in solids, COSIRES 2006, Richland, USA, 18-23 juin 2006
13. M. Bertolus, F. Ribeiro : "Etude multi-échelles des mécanismes du gonflement induit par l'amorphisation dans le carbure de silicium", Matériaux 2006, Dijon, 13-17 novembre 2006
14. M. Bertolus, F. Ribeiro, G. Lucas, L. Pizzagalli : "Modélisation à l'échelle atomique des effets de l'irradiation dans SiC : exemples de la stabilité des paires de Frenkel et du gonflement induit par l'amorphisation", Journées du Groupement Français de la Céramique, Cherbourg, 13-15 mars 2007

15. M. Bertolus, V. Brenner : "Etude par DFT de petites molécules contenant les gaz rares He, Kr et Xe", GDR-DFT++ , Autrans, 26-30 mars 2007
16. M. Bertolus, "Investigation using Density Functional Theory of the Behavior of Krypton and Xenon in Silicon Carbide" : MRS Fall Meeting, Boston, USA, 26-30 novembre 2007
17. M. Bertolus : "Investigation using Density Functional Theory of the Behaviour of Krypton and Xenon in Silicon Carbide", MMSNF-7 Workshop, Karlsruhe, Allemagne, 28-29 septembre 2008
18. M. Bertolus : "Investigation using Density Functional Theory of the Behaviour of Volatile Fission Products in Silicon Carbide", 9th Conference on computer simulation of irradiation effects in solids, COSIRES 2008, Beijing, Chine, 12-17 octobre 2008
19. M. Freyss, B. Dorado, M. Bertolus : "*Ab initio* study of the behaviour of fission gas in UC", SCK.CEN topical day on fission gases release modelling, Mol, Belgique, 14 septembre 2009
20. M. Bertolus, Y. Major, B. Dorado : "Ab initio modeling of incorporation and migration of volatile fission products in silicon carbide", MRS Fall Meeting, Boston, USA, 29 novembre-4 décembre 2009
21. M. Bertolus, G. Carlot : "Etude de la diffusion de produits de fission volatils et gazeux dans le carbure de silicium", Journées plénières Matinex, Aix-en-Provence, 14-15 janvier 2010
22. M. Bertolus, B. Dorado, P. Garcia, M. Freyss : "DFT+U Investigation of Defect Behaviour in Uranium Dioxide", MRS Spring meeting, San Francisco, USA, 5-9 avril 2010
23. M. Bertolus, S. Aoun, B. Dorado : "Behaviour of volatile fission products in silicon carbide: insights from *ab initio* modelling", Nuclear Materials 2010, Karlsruhe, Allemagne, 4-7 octobre 2010
24. M. Freyss, B. Dorado, M. Bertolus : "First-principles study of oxygen, uranium and iodine diffusion in uranium dioxide", Nuclear Materials 2010, Karlsruhe, Allemagne, 4-7 octobre 2010
25. M. Freyss, M. Bertolus, B. Dorado : "Modélisation ab initio de céramiques pour les combustibles nucléaires", Matériaux 2010, Nantes, 18-22 octobre 2010
26. M. Bertolus, S. Aoun, G. Carlot, E. Gilibert : "Etude par modélisation ab initio et implantation ionique de produits de fission volatils dans le SiC", Journées plénières MATINEX, Limoges, 20-21 janvier 2011
27. M. Freyss, B. Dorado, M. Bertolus : "Etude par la methode DFT+U de la migration des atomes uranium et oxygène dans le dioxyde d'uranium", GDR CoDFT, Obernai, 27-30 juin 2011
28. M. Freyss, E. Vathonne, B. Dorado, M. Bertolus : "First-principles study of uranium and plutonium carbides under irradiation", MMSNF-2011, Aix-en-Provence, 26-28 septembre 2011
29. M. Bertolus, B. Dorado, D.A. Andersson, P. Garcia, M. Freyss, B. Uberuaga, C.R. Stanek : "DFT+U investigation of oxygen, uranium and xenon transport in uranium dioxide using electronic occupancy control", MRS Fall Meeting, Boston, USA, 28 novembre - 3 décembre 2011

7.8 Communications par affiche

30. M. Bertolus : "Stabilité et structure électronique de matrices apatitiques", 7^{ème} Rencontre des Chimistes Théoriciens Francophones, Gruissan, 9-13 octobre 2000
31. M. Bertolus, M. Defranceschi : "Linking Atomic-scale properties to degradations in insulators", 41st Sanibel Symposium, Saint Augustine, USA, 24 février-2 mars 2001
32. F. Ribeiro, M. Bertolus, M. Defranceschi : "Investigation of amorphization-induced swelling in SiC: a classical molecular dynamics study", 7th Conference on computer simulation of irradiation effects in solids, COSIRES 2004, Helsinki, Finlande, 28 juin-2 juillet 2004
33. F. Ribeiro, M. Bertolus, M. Defranceschi : "Etude de l'amorphisation induite par irradiation dans le carbure de silicium par dynamique moléculaire classique" 9^{ème} Rencontre des Chimistes Théoriciens Francophones, Pau, 20-24 septembre 2004
34. M. Bertolus, M. Defranceschi : "Optimizing the formula of Rare Earth-bearing materials: a computational chemistry investigation", Rare Earths '04, Nara, Japon, 7-12 novembre 2004
35. M. Bertolus, V. Brenner : "Description of Rare Gas Bonding using DFT: Study of Small Molecules containing He, Kr and Xe", DFT07, Amsterdam, Pays-Bas, 26-30 août 2007
36. G. Lucas, M. Bertolus, L. Pizzagalli : "A new Potential for Silicon Carbide Based on EDIP Functional", GADEST 07, Erice, Italie, 14-19 octobre 2007
37. M. Bertolus, B. Dorado, M. Freyss, J. Durinck, S. Maillard, P. Garcia : "*Ab initio* determination of intrinsic diffusion coefficients in uranium dioxide", MRS Spring meeting, San Francisco, USA, 13-17 avril 2009
38. M. Bertolus, M. Freyss : "*Ab initio* modelling of rare gas and oxygen behaviour in GEN IV materials: illustration on silicon and uranium carbides", DFT09, Lyon, 30 août-4 septembre 2009

7.9 Séminaires invités

39. M. Bertolus : "Etudes effectuées au CEA Cadarache sur la modélisation à l'échelle atomique des effets de l'irradiation dans le carbure de silicium" Laboratoire de chimie théorique, Université Pierre et Marie Curie, Ivry-sur-Seine, 3 mai 2007
40. M. Bertolus : "Modélisation à l'échelle atomique du comportement des gaz rares dans les matériaux : comportement du krypton et du xénon dans le carbure de silicium", section de recherche sur la métallurgie physique, CEA, DEN, Saclay, 16 juin 2008

ÉDITÉ PAR
LA DIRECTION DES SYSTEMES
D'INFORMATION

CEA / SACLAY 91191 GIF-SUR-YVETTE CEDEX FRANCE