

# THÈSE

pour obtenir le grade de :

**Docteur d'Aix-Marseille Université**  
École Doctorale de Physique et Sciences de la Matière

Mention : Science des Matériaux

## **Étude du comportement de gaz rares dans une matrice céramique à haute température : modélisation par approches semi-empiriques.**

présentée par :

**Mehdi Colbert**

Soutenue le 15 Novembre 2012

*devant la commission d'examen composée de :*

**Jean-Paul Crocombette**, SRMP CEA Saclay (*rapporteur*)

**Philippe Maugis**, IM2NP Marseille

**Claudine Noguera**, INP Paris

**Laurent Pizzagalli**, Institut P' Poitiers (*rapporteur*)

**Fabienne Ribeiro**, PSN-RES IRSN Cadarache

**Guy Tréglia**, CINaM Marseille

**Roland Pellenq**, MIT-CNRS-UMI (*invité*)

**Christophe Garnier**, Areva NP (*invité*)

## **Étude du comportement de bulles de gaz rares confinées dans une matrice céramique à haute température : modélisation par des approches semi- empiriques**

Le dioxyde d'uranium  $UO_2$  est utilisé en tant que combustible standard dans les réacteurs à eau pressurisée (REP). Pour cette raison il est très important de bien connaître ses propriétés mécaniques, thermiques et physico-chimiques dans les conditions de fonctionnement normales ou accidentelles (600K - 2000K). Lors des réactions de fissions de l'uranium, des gaz rares tel que le Xe et Kr sont générés. Ces atomes présentent une très faible solubilité dans la matrice combustible et vont donc soit être relâchés, soit former des bulles de gaz (intra ou intergranulaires) au sein de l' $UO_2$ . La présence de ces bulles modifie les propriétés thermomécaniques du combustible. Les enjeux en terme de sûreté, liés à la présence de ces bulles, ont donné lieu à d'importants travaux, tant sur le plan expérimental que théorique, afin d'accroître notre compréhension de l'ensemble des propriétés physiques et du comportement du combustible. L'objectif de ces travaux est de mieux comprendre l'impact de bulles de gaz intragranulaires sur le comportement du combustible au moyen de modélisations atomistiques. Dans un premier temps, l'impact de cavités intragranulaires sur les propriétés thermomécaniques (comportement élastique, dilatation thermique et conductivité thermique) ont été étudiées par des approches semi-empiriques. Un soin particulier a été porté à l'étude des effets d'interfaces pour ces cavités nanométriques. Dans un deuxième temps, nous avons procédé à un remplissage physique des ces cavités par du xénon et nous avons étudié la microstructure et les pressions régnant au sein des bulles. Le confinement par la céramique conduit à des pressions dans les bulles beaucoup plus importantes qu'estimé jusque là.

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction et contexte</b>	<b>7</b>
1.1	Présentation de l'électronucléaire . . . . .	7
1.1.1	Énergie libérée par la fission . . . . .	7
1.1.2	Fonctionnement d'une centrale : transformation de la chaleur en électricité . . . . .	9
1.1.3	Éléments caractéristiques d'une centrale nucléaire à eau pressurisée . . . . .	10
1.1.4	Les enjeux de la sûreté nucléaire . . . . .	11
1.2	Positionnement du problème : problématique des gaz de fission . . . . .	18
1.2.1	Relâchement des produits de fission . . . . .	18
1.2.2	Bulles intragranulaires . . . . .	24
1.2.3	Bulles intergranulaires . . . . .	27
1.2.4	Positionnement par rapport aux travaux de l'IRSN . . . . .	29
<b>2</b>	<b>Méthodes numériques : outils d'analyse et d'étude pour la modélisation atomistique</b>	<b>33</b>
2.1	Introduction : mécanique statistique au service de la simulation numérique . . . . .	33
2.2	Décomposition du problème : stratégie d'approche . . . . .	33
2.3	Modélisation de la matrice $\text{UO}_2$ . . . . .	34
2.3.1	Structure cristalline de l' $\text{UO}_2$ . . . . .	34
2.3.2	Représentation des interactions interatomiques : modèle énergétique . . . . .	35
2.3.3	Évaluation du terme de l'entropie vibrationnelle par la dynamique des réseaux cristallins . . . . .	48
2.3.4	Relaxation et équilibre thermodynamique . . . . .	49
2.3.5	Calcul de propriétés physiques . . . . .	60
<b>3</b>	<b>Étude de la stabilité de nanocavités et de leur impact sur les propriétés thermomécaniques du combustible</b>	<b>65</b>
3.1	Création de la cellule poreuse $\text{UO}_2$ . . . . .	66
3.1.1	Définition de la surface des cavités . . . . .	67
3.2	Stabilité des nanocavités . . . . .	68
3.2.1	Étude d'effets non physiques : conditions aux limites périodiques (C.L.P.) . . . . .	68

3.2.2	Calcul de l'énergie de surface : validation du potentiel . . . . .	70
3.2.3	Stabilité des cavités en température . . . . .	72
3.3	Propriétés élastiques . . . . .	72
3.4	Répartition de porosité . . . . .	76
3.4.1	Etude de l'influence de deux cavités voisines . . . . .	77
3.4.2	Impact de la répartition de porosité sur les propriétés élastiques du matériau . . . . .	78
3.5	Coefficient de dilatation thermique . . . . .	78
3.6	Surface des cavités . . . . .	81
3.6.1	Analyse structurale . . . . .	81
3.6.2	Étude de la relaxation des nanocavités . . . . .	84
3.6.3	Discussion sur les différents algorithmes du calcul d'énergie électrostatique . . . . .	87
<b>4</b>	<b>Impact de nanocavités sur la conductivité thermique</b>	<b>93</b>
4.1	Introduction . . . . .	93
4.1.1	Méthode Green-Kubo . . . . .	94
4.1.2	Méthode directe . . . . .	95
4.1.3	Conductivité thermique par analyse du spectre de phonons : méthode cinétique . . . . .	96
4.2	Détails sur la méthode cinétique : méthodologie et utilisation . . . . .	96
4.2.1	Capacité calorifique : étude en présence de cavités . . . . .	97
4.2.2	Evaluation de la vitesse du son : étude en présence de cavités . . . . .	100
4.2.3	Libre parcours moyen . . . . .	101
4.3	Comparaison de l'approche cinétique avec des méthodes d'homogénéisation . . . . .	104
<b>5</b>	<b>Remplissage de cavités par du xénon et pression dans la bulle</b>	<b>107</b>
5.1	Introduction . . . . .	107
5.2	Méthodologie de remplissage thermodynamique des cavités . . . . .	107
5.3	Isothermes de remplissage et microstructure . . . . .	108
5.4	Calcul de pression des bulles de xénon . . . . .	110
<b>6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>115</b>
	<b>Annexe</b>	<b>117</b>



# Remerciements

J'adresse, tout d'abord, mes remerciements à François Barré, Olivier Dubois, Marc Petit et Olivier Marchand pour m'avoir accueilli au LPTM à l'IRSN et m'avoir permis la réalisation de cette thèse.

J'adresse, également, mes remerciements à Claude Henry pour m'avoir accueilli au CINAM.

Fabienne Ribeiro est une personne exceptionnelle, comme on en rencontre peu. Elle a été le ciment qui a fait tenir toutes les briques de cet immense édifice qu'est la thèse, tout en étant l'un des piliers qui a dû supporter mes erreurs, mes bourdes, mon humeur (parfois difficile) et qui a su répondre à toutes mes questions et à tous les problèmes auxquels un thésard est confronté. J'ai conscience de la chance *scandaleuse* que j'ai eu d'avoir pu travailler avec elle et d'avoir été formé par ses soins. Je garderai en mémoire la personne formidable qu'est Guy Tréglià, et l'esprit étonnant qu'il peut avoir à chaque instant ! Au même titre que Fabienne, il a été un pilier central de cette thèse, sa bonne humeur, sa patience et le temps infini qu'il (ils) m'a (ont) consacré ont permis à ce manuscrit de voir le jour et j'ai également conscience de la chance *insolente* que j'ai eue de le rencontrer. Il forme avec Fabienne un redoutable duo d'encadrants, je leur exprime ma reconnaissance la plus profonde et la plus sincère.

Je remercie Roland Pellenq de m'avoir donné l'opportunité de préparer la thèse en ces lieux. Il a été à l'origine de mon insertion dans le milieu de la recherche scientifique.

Un grand merci à Bernard Legrand pour ses encouragements chaleureux et ses conseils qui m'ont permis d'attaquer la soutenance de thèse avec beaucoup de sérénité !

Je remercie Jean-Paul Crocombette et Laurent Pizzagalli d'avoir accepté d'écrire un rapport sur ce manuscrit. Mes remerciements vont également à Claudine Noguera pour avoir accepté de présider mon jury de thèse ainsi qu'à Philippe Maugis pour avoir bien voulu participer à ce jury. J'aimerais exprimer toute ma gratitude envers Dragos Staïcu qui m'a accueilli durant ma thèse à ITU en Allemagne et a eu la gentillesse de venir m'écouter durant ma soutenance.

Dans le cadre de ma thèse, j'ai eu le plaisir de discuter de mon travail avec un certain nombre de personnes. J'exprime ainsi toute ma gratitude à Vincent Bessiron, Mathieu Fraczkiewicz et Christophe Garnier d'Areva pour les débats formateurs et enrichissants que nous avons eus lors de nos réunions d'avancement.

Comment ne pas remercier également tout le Laboratoire de Physique et de Thermodynamique des Matériaux (LPTM) où j'ai pu rencontrer des personnes qui valent vraiment le détour à Cadarache ! Notamment : Vincent Georgenthum, Alain Moal, Yann Monerie, Christine Satoris, Frédérique Picard, Andreï Jelea, Frédéric Pérales, Bernard Cazalis, Vincent Busser, Pierre-Guy Vincent, Céline Péliou et Viviane Jegou. Je les remercie pour leur bonne humeur au quotidien et pour leur aide avec une mention spéciale à Vincent Georgenthum et Viviane Jegou qui m'ont sorti de pas mal de galères durant cette thèse...

J'ai eu, en plus du LPTM, la chance de vivre et travailler au sein du CINAM à Marseille. Ce fut

un pur bonheur que d'avoir passé ces années au sein de l'équipe Théorie et Simulation Numérique dans laquelle j'ai pu rencontrer des personnes formidables. Je remercie Christophe Bichara, Patrick Ganster, Robinson Cortes, Philippe Marsal, Christine Mottet, Andrés Saúl (el jefe), Alexandre Zappelli et Hansi Weissker pour leur bienveillance... J'espère de tout mon cœur avoir, au cours de ma carrière, l'opportunité de les revoir et de travailler avec eux. J'ai une pensée pour tous les thésards de ce département. À Aurélie Lopes et Alice Dufresne, j'aimerais exprimer ma gratitude pour le soutien qu'elles m'ont apporté aux moments opportuns ainsi que pour m'avoir poussé à utiliser ma tête ailleurs qu'au labo. Une pensée toute particulière à Laure Delfour pour tant de merveilleuses choses que je ne pourrais exprimer ici. Merci à Rémi Zoubkoff et Patrick Bonnaud, pour l'appui et les conseils qu'ils m'ont donnés lorsque j'étais petit thésard et qu'ils étaient les « aînés ». Bonne chance à Jack à qui j'ai passé le flambeau! Puisses-tu prendre autant de plaisir que j'en ai eu à travailler et vivre avec toutes ces personnes.

Enfin j'ai également une pensée toute particulière pour tous mes proches et surtout ma famille qui m'a supporté, soutenu et qui a toujours cru en moi.

En bref un très très grand merci à tous ...

# Préambule

Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'une étude dans le domaine de la sûreté nucléaire à l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN) et au Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille (CINaM). Cette étude vise à améliorer notre compréhension du combustible nucléaire en régime normal et en situation accidentelle afin de fournir des informations importantes à la mise en place de critères de sûreté et lors d'expertises. Le but de la thèse est d'étudier l'impact de bulles de gaz intragranulaires sur le comportement macroscopique de la céramique dioxyde d'uranium ( $\text{UO}_2$ ) par des approches et méthodes à l'échelle atomique.

## Les acteurs de ce projet

La réalisation de cette thèse s'inscrit dans une collaboration tripartite et fait intervenir différents organismes : l'IRSN, le CNRS-CINaM et AREVA NP.

L'IRSN est un Établissement Public à caractère Industriel et Commercial placé sous la tutelle conjointe du ministre d'État, ministre de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement durable et de l'Aménagement du territoire, du ministre de l'Économie, de l'Industrie et de l'Emploi, du ministre de l'Enseignement supérieur et de la Recherche, du ministre de la Défense et du ministre de la Santé et des Sports. Il rassemble aujourd'hui plus de 1700 experts et chercheurs compétents en sûreté nucléaire et radioprotection. L'IRSN exerce ses missions d'expertise et de recherche dans de nombreux domaines d'activité : la surveillance de l'environnement et l'intervention en situation d'urgence radiologique, la radioprotection de l'homme, la prévention des accidents majeurs dans les installations nucléaires, la sûreté des réacteurs, et l'expertise nucléaire de défense.

Le CINaM est une Unité Mixte de Recherche pluridisciplinaire du CNRS (UMR 7325) et de Aix-Marseille Université, dont l'activité est centrée sur les nanosciences. Plus spécifiquement elle s'intéresse à l'élaboration de nano-objets, tant d'un point de vue expérimental que théorique et à leur assemblage, à l'étude des propriétés fondamentales liées à leur taille réduite et à leurs applications. Le CINaM est aussi un centre de formation par la recherche accueillant des étudiants des écoles doctorales 'Sciences de la Matière' et 'Sciences Chimiques' ou encore des Ecoles d'Ingénieurs. Le CINaM a également de nombreux contacts avec les industries régionales et nationales dans plusieurs domaines (matériaux, microélectronique, pharmacie...).

AREVA est un groupe industriel français spécialisé dans les métiers du nucléaire. Cette entreprise est présente au niveau international avec un réseau commercial dans 100 pays et une présence industrielle dans 43 pays. Ses activités sont essentiellement liées à l'énergie nucléaire (extraction de minerai d'uranium, élaboration de combustibles nucléaires, construction de réacteurs, traitement des combustibles usés, exploitation nucléaire, propulsion nucléaire, transport des matières radioactives...) et dans une moindre mesure à d'autres formes d'énergies (le parc éolien en baie de Saint-Brieuc, par exemple). AREVA NP, s'occupe de conception et construction de centrales

nucléaires, fourniture de combustible et de services de maintenance et de modernisation.

## Description générale du manuscrit de thèse

Nous dresserons, dans un premier temps, un résumé du fonctionnement d'une centrale nucléaire en décrivant les différentes composantes de ces centrales. Ce sera l'occasion de définir les notions importantes de la sûreté nucléaire. Nous nous intéresserons ensuite à la problématique des gaz de fission dans le dioxyde d'uranium en présentant les phénomènes observés et les mécanismes qui en sont la cause dans le but de définir la thématique et les problématiques de la thèse et de justifier le choix de la modélisation à l'échelle atomique. Nous nous intéresserons également à l'apport de ces travaux à la compréhension du combustible vis à vis d'autres approches aux échelles supérieures.

Dans un second temps nous expliciterons la manière de modéliser le combustible et de simuler son comportement, basée sur l'utilisation de potentiels inter-atomiques semi-empiriques ainsi que sur des méthodes de relaxation vers un état d'équilibre. Nous présenterons dans cette partie les outils numériques et statistiques dont nous avons eu besoin dans notre étude. Les méthodes de minimisation d'énergie, de Dynamique Moléculaire et Monte-Carlo, fondées sur des ensembles statistiques qui seront détaillés, ont été utilisées d'une part pour relaxer notre système vers un état d'équilibre thermodynamique et pour générer un remplissage réaliste de porosités avec du gaz. Le calcul d'énergie du système, nécessaire à la mise en place de ces outils, a pris en compte toutes les interactions qui ont lieu dans la matrice  $\text{UO}_2$  : celles d'ordre ionique par la méthode de sommation d'Ewald ou par la sommation de Wolf et celles d'ordre chimique (liaisons covalentes) ou physique (force de Van Der Waals) au moyen de potentiels semi-empiriques.

Puis nous mettrons en œuvre cette méthodologie pour étudier l'impact de bulles de gaz sur les propriétés thermomécaniques du combustible. Nous commencerons par nous intéresser à l'impact de porosités intragranulaires vides sur les propriétés thermomécaniques de l' $\text{UO}_2$  :

- constantes élastiques ;
- dilatation thermique ;
- conductivité thermique.

Nous mettrons en particulier en évidence l'importance de prendre en compte les effets de surface des porosités sur ces propriétés. Dans une dernière partie, nous présenterons nos premiers résultats sur des porosités initialement vides, que nous remplirons en respectant la physique du système à l'aide d'une approche Monte Carlo Grand Canonique. Un résultat essentiel de cette dernière partie est le fait que les pressions ainsi calculées au sein des bulles diffèrent de plusieurs ordres de grandeurs de celles estimées dans l'ensemble des travaux antérieurs, du moins à notre connaissance. Tout au long du travail, nous mettrons un point d'honneur à détailler la manière dont les méthodes sont mises au point et utilisées, ainsi qu'à décrire les problèmes survenus.

# Chapitre 1

## Introduction et contexte

### 1.1 Présentation de l'électronucléaire

Une centrale nucléaire est avant tout une centrale électrique dont le but est de transformer de l'énergie (thermique ou mécanique) en électricité.

L'objectif d'une centrale nucléaire est de faire chauffer de l'eau afin d'obtenir de la vapeur. La pression de la vapeur permet de faire tourner à grande vitesse une turbine, laquelle entraîne un alternateur qui produit de l'électricité. Ce principe de fonctionnement est le même que celui qui est utilisé dans les centrales thermiques classiques fonctionnant avec du charbon, du pétrole ou du gaz.

Dans un réacteur nucléaire, les noyaux d'uranium remplacent le combustible fossile. La chaleur est générée par des réactions nucléaires à l'intérieur du combustible. En fissionnant, ces gros noyaux libèrent de l'énergie, qui est utilisée pour produire de la vapeur d'eau, laquelle, de la même manière que dans les centrales thermiques, active la turbine. Aujourd'hui, les réacteurs des centrales nucléaires françaises délivrent de 900 à 1450 mégawatts d'électricité. La chaudière nucléaire, présente dans les réacteurs, constitue la partie de la centrale nucléaire fournissant la chaleur nécessaire à la production de vapeur d'eau. Le principe de production de l'électricité dans une centrale nucléaire peut donc être schématisé sur la figure 1.1.

#### 1.1.1 Énergie libérée par la fission

Le noyau de certains gros atomes a la propriété de se casser en deux sous l'effet d'une collision avec un projectile bien choisi, en l'occurrence, le neutron. La fragmentation du noyau est appelée réaction de fission. Les atomes ayant la faculté de se briser en deux lors d'une collision sont dits fissiles. Les plus connus d'entre eux sont l'uranium 235 et le plutonium 239.

Lors de la fission, l'uranium 235 se scinde en deux noyaux plus légers : les produits de fission. Parmi ceux-ci on trouve notamment des gaz rares (Xe, Kr) à hauteur de 30% (tableau : 1.1). Chaque fission produit également deux à trois neutrons et s'accompagne d'un grand dégagement d'énergie (de l'ordre de 200 Mev). Cette énergie est libérée sous forme d'énergie cinétique que possèdent les particules produites qui se déplacent ainsi à très grande vitesse parmi les atomes d'uranium. L'énergie emportée par les neutrons représente une faible partie de l'énergie totale mais les neutrons étant de masse faible, leur vitesse est très grande. Projectiles de petite dimension, électriquement neutres, les neutrons vont pouvoir se propager relativement loin avant d'interagir avec un autre noyau d'atome. S'il s'agit d'un atome d'uranium 235, ils donneront éventuellement

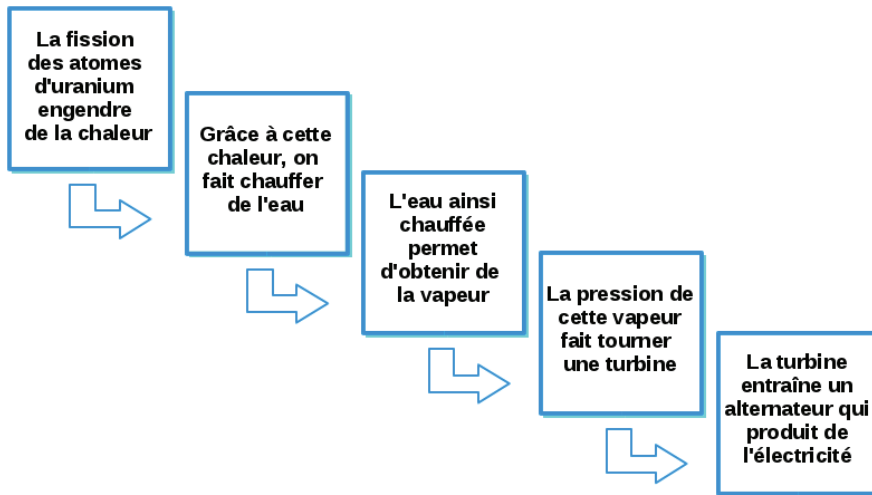


FIG. 1.1 – Le processus de production d'électricité dans une centrale nucléaire.

lieu à une nouvelle fission. Les deux ou trois neutrons ainsi libérés vont pouvoir provoquer à leur tour une nouvelle fission et ainsi de suite... c'est la réaction en chaîne. Dans un réacteur nucléaire, la réaction en chaîne doit être maîtrisée pour maintenir un rythme de fissions constant. C'est-à-dire que sur les deux ou trois neutrons libérés lors d'une fission, un seul d'entre eux doit en provoquer une nouvelle, les autres étant capturés. Un équilibre doit être atteint : une fission donne une fission, qui donne une fission, etc (cf. figure 1.2).

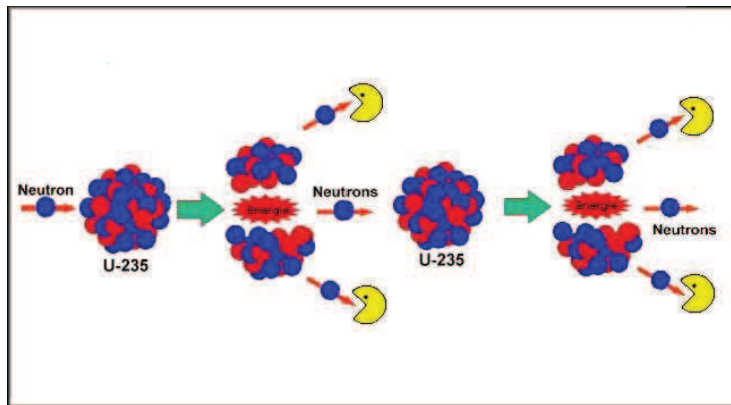


FIG. 1.2 – Réaction en chaîne contrôlée dans les réacteurs nucléaires.

Les deux produits de fission emportent la majeure partie de l'énergie, toujours sous forme d'énergie cinétique. Ils se frayent un chemin parmi les autres atomes en les «bousculant» car ils constituent de gros projectiles. Au cours de ces chocs, ils perdent rapidement leur vitesse (et donc leur énergie) en échauffant la matière environnante. Leur énergie de départ se trouve finalement transformée en chaleur : localement, la température de l'uranium augmente. Le principe d'un réacteur nucléaire consiste donc à récupérer cette chaleur pour la transformer en électricité.

Isotope	Demi-vie	$^{238}\text{U}$	$^{239}\text{Pu}$
$^{83}\text{Kr}$	Stable	0.4	0.3
$^{84}\text{Kr}$	Stable	0.85	0.5
$^{85}\text{Kr}$	10.6 ans	0.15	0.13
$^{86}\text{Kr}$	Stable	1.4	0.8
$^{87}\text{Kr}$	78 minutes	2.5	
$^{88}\text{Kr}$	2.8 heures	3.5	
Rendement total en krypton stable		2.8	2.7
$^{131}\text{Xe}$	Stable	3.2	3.8
$^{132}\text{Xe}$	Stable	4.7	5.3
$^{133}\text{Xe}$	Stable	6.6	6.9
$^{134}\text{Xe}$	Stable	6.6	7.5
$^{135}\text{Xe}$	Stable	5.5	
$^{136}\text{Xe}$	Stable	5.9	6.6
Rendement total en Xénon stable		20.4	23.2

TAB. 1.1 – Rendement en pourcentage des différents isotopes de Xe et Kr lors de la fission de  $^{238}\text{U}$  et de  $^{239}\text{Pu}$  [1].

### 1.1.2 Fonctionnement d'une centrale : transformation de la chaleur en électricité

Pour récupérer cette énergie calorifique et pour la transformer en énergie électrique, les réacteurs nucléaires français (réacteur à eau pressurisée : REP) présentent trois différents circuits, qui ont chacun un rôle différent (cf. figure 1.3) :

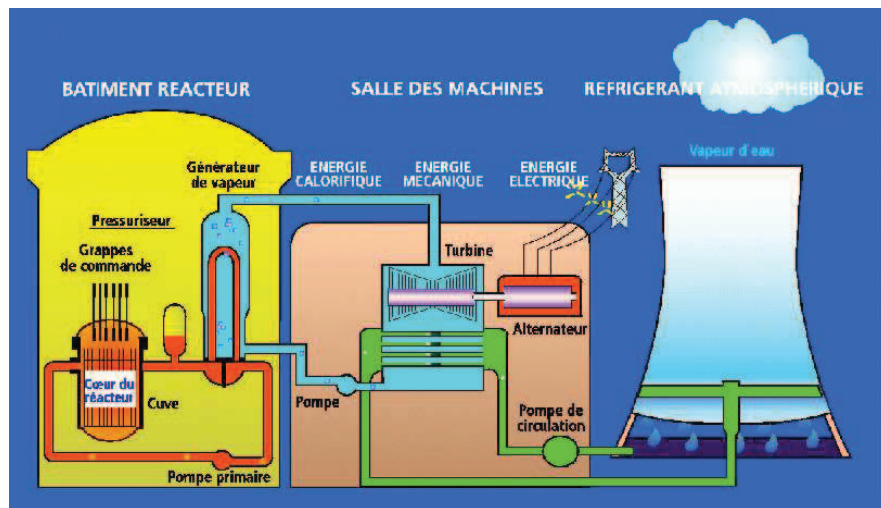


FIG. 1.3 – Schéma d'un réacteur à eau pressurisée (REP) [2].

- Circuit primaire pour extraire la chaleur.  
Le combustible nucléaire est placé dans une cuve en acier remplie d'eau formant le cœur du réacteur. Il est le siège de la réaction en chaîne qui porte le combustible à haute température. L'eau de la cuve s'échauffe, récupérant ainsi l'énergie issue des réactions nucléaires, et circule

dans un circuit fermé appelé circuit primaire. La température de cette eau est d'environ 280°C avant d'entrer dans le cœur du réacteur, et d'environ 330°C en sortie. Pour éviter son ébullition, l'eau est pressurisée à 155 bar (d'où le nom de réacteur à eau pressurisée).

- Circuit secondaire pour produire la vapeur.

L'eau du circuit primaire transmet sa chaleur à l'eau circulant dans un autre circuit fermé : le circuit secondaire. Cet échange de chaleur s'effectue par l'intermédiaire d'un générateur de vapeur. Au contact des tubes parcourus par l'eau du circuit primaire, l'eau du circuit secondaire s'échauffe à son tour et se transforme en vapeur. Cette vapeur fait tourner la turbine entraînant l'alternateur qui produit l'électricité. Après son passage dans la turbine, la vapeur est refroidie, recondensée et renvoyée vers le générateur de vapeur pour un nouveau cycle.

- Circuit de refroidissement pour condenser la vapeur et évacuer la chaleur.

Pour que le système fonctionne en continu, il faut assurer son refroidissement. C'est le but d'un troisième circuit indépendant des deux autres, le circuit de refroidissement. Sa fonction est de condenser la vapeur sortant de la turbine. Pour cela est aménagé un condenseur, appareil formé de milliers de tubes dans lesquels circule de l'eau froide prélevée à une source extérieure : rivière ou mer. Au contact de ces tubes, la vapeur se condense. Quant à l'eau du condenseur, elle est rejetée, légèrement échauffée, à la source dont elle provient. Si le débit de la rivière est trop faible, ou si l'on veut limiter son échauffement, on utilise des tours de refroidissement, ou aéroréfrigérants. L'eau échauffée provenant du condenseur, répartie à la base de la tour, est refroidie par le courant d'air ascendant. L'essentiel de cette eau retourne vers le condenseur, une petite partie s'évapore dans l'atmosphère, ce qui provoque ces panaches blancs caractéristiques des centrales nucléaires.

Il est intéressant de remarquer que ce qui fait la spécificité d'une centrale nucléaire par rapport à d'autres centrales électriques se situe uniquement dans le circuit primaire.

### 1.1.3 Éléments caractéristiques d'une centrale nucléaire à eau pressurisée

Les différents éléments caractéristiques de la centrale nucléaire sont au nombre de trois : le combustible, le modérateur et le caloporteur. C'est la combinaison de ces trois éléments qui définit le type de filière à laquelle appartient la centrale.

#### **Le combustible**

C'est en son sein que se produisent les réactions de fission d'atomes comme l'uranium 235 ou le plutonium 239. Le combustible utilisé dans les REP est majoritairement du dioxyde d'uranium ( $\text{UO}_2$ ) enrichi en uranium 235 entre 3 et 4%. L' $\text{UO}_2$  est utilisé sous forme de pastilles frittées cylindriques dont la taille est d'environ 0.5cm de rayon et 1cm de hauteur. Ces pastilles de combustible sont empilées dans de hauts tubes de gainage étanches en zircaloy (alliage de zirconium). L'ensemble pastilles + gaine constitue le crayon combustible. On forme un assemblage combustible (cf. figure 1.4) en rassemblant un grand nombre de ces crayons et en insérant entre eux des barres de commande. Le contrôle permanent de la réaction en chaîne est assuré grâce à ces barres de commande, absorbantes de neutrons, qui sont, par exemple, à base de carbure de bore. Ces barres sont mobiles dans l'assemblage : elles peuvent être plus ou moins remontées en fonction du nombre de neutrons à absorber et permettent ainsi de piloter le réacteur. En cas d'incident, l'enfoncement complet de ces barres au sein du cœur stoppe presque instantanément la réaction en chaîne. Le cœur du réacteur est composé d'une multitude de ces assemblages combustibles (entre 157 et 205).



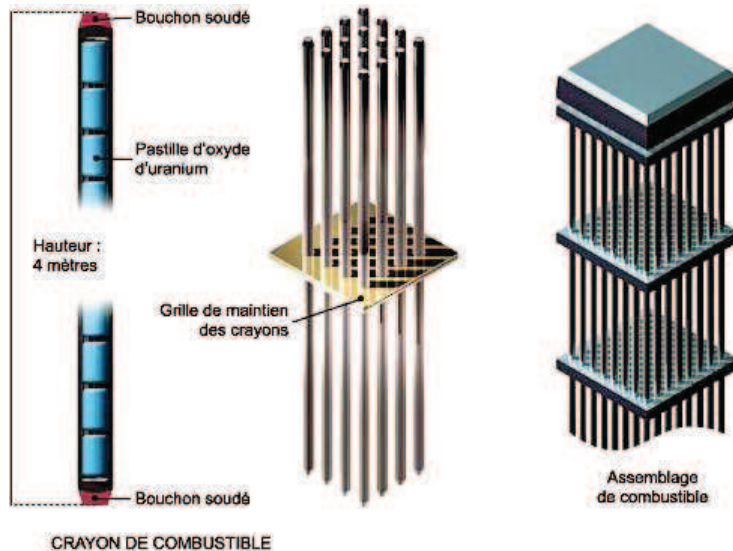


FIG. 1.4 – Schéma d'un assemblage combustible (@cea).

### Le caloporteur

Le caloporteur est le fluide circulant dans le circuit primaire qui a pour but d'extraire la chaleur de l'élément combustible. Il doit posséder une capacité calorifique importante, une bonne conductivité thermique et un faible pouvoir d'absorption des neutrons. Dans les REP, Le caloporteur utilisé est de l'eau liquide (300°C environ, 155 bar).

### Le modérateur

Comme nous l'avons vu, chaque fission de noyau s'accompagne d'un dégagement d'énergie et de la production de neutrons à haute vitesse (plusieurs MeV). La collision de neutrons avec les noyaux du milieu engendre des interactions/réactions nucléaires dont la nature et la probabilité d'occurrence dépendent de la vitesse du neutron et de la nature du noyau. L'uranium 235 et le plutonium 239 donnent lieu à la fission pour toutes les énergies du neutron incident, mais la probabilité de choc est plus importante aux basses énergies. Les neutrons lents (ou thermiques de l'ordre de 0.025 eV) sont plus efficaces pour entretenir la réaction en chaîne. Ainsi dans les réacteurs nucléaires, les neutrons sont ralentis jusqu'à l'état thermique par collisions successives sur les noyaux du modérateur. Dans les REP, l'eau joue également le rôle de modérateur.

## 1.1.4 Les enjeux de la sûreté nucléaire

La sûreté nucléaire est l'ensemble des dispositions techniques et des mesures d'organisation relatives à la conception, à la construction, au fonctionnement, à l'arrêt et au démantèlement des installations nucléaires de base, ainsi qu'au transport des substances radioactives, prises en vue de prévenir les accidents ou d'en limiter les effets.

### 1.1.4.1 Confinement de la radioactivité

L'un des enjeux majeurs de la sûreté des installations nucléaires est de maîtriser en toutes circonstances le confinement de la radioactivité. C'est avant tout contre une dispersion accidentelle

des produits radioactifs dans l'environnement qu'il faut se prémunir. Pour cela, la méthode consiste à surveiller très étroitement les trois barrières qui s'interposent entre ces produits dangereux et l'atmosphère. L'ensemble de ces barrières est schématisé sur la figure 1.5.

### **Première barrière : la gaine de l'élément combustible**

La première barrière contre la dissémination des produits radioactifs est constituée par la gaine enrobant le combustible. Un volume d'expansion est prévu dans le haut de la gaine pour éviter des surpressions liées notamment au relâchement de produits de fissions gazeux. D'autres radioéléments restent piégés dans les pastilles d'oxyde d'uranium. La gaine en alliage de zirconium assure un excellent confinement de la radioactivité malgré les conditions de température et de pression. Une fraction de la radioactivité, correspondant au flux de neutrons, passe cependant dans l'eau primaire.

### **Deuxième barrière : l'enveloppe du circuit primaire**

La seconde barrière est constituée par l'enceinte de la cuve du réacteur et des générateurs de vapeur, à l'intérieur de laquelle circule l'eau primaire sous pression. L'eau activée par le rayonnement neutronique, ainsi que les radioéléments qui auraient éventuellement franchi la première barrière, sont confinés dans ce circuit primaire par les parois de la cuve du réacteur et des générateurs.

### **Troisième barrière : l'enceinte de confinement**

La troisième barrière est constituée par l'enceinte du bâtiment réacteur. L'enceinte est maintenue en dépression, ce qui évite que la radioactivité qui serait présente dans ce bâtiment ne s'échappe à l'extérieur.

#### **1.1.4.2 Présentation du combustible irradié**

La réaction nucléaire est à l'origine de la production de chaleur au sein du combustible mais également de la création de produits de fission solides ou gazeux. Ces produits de fission peuvent, soit rester dans le combustible et induire un gonflement de la pastille ainsi qu'une modification des propriétés physico-chimiques du combustible, soit s'échapper au moyen des joints de grains et participer à la pressurisation de la gaine.

Ainsi, durant son séjour en réacteur, le crayon va subir de nombreuses transformations et modifications de sa microstructure liées aux températures élevées et au fort gradient thermique radial d'une part et à l'irradiation d'autre part. Ceci va induire une modification des propriétés thermomécaniques du matériau.

### **Microstructure du combustible irradié**

En observant la microstructure du combustible après plusieurs années passées dans le réacteur, nous pouvons observer toute une zoologie de défauts (schématisée sur la figure 1.6). De par le flux de particules auquel sont soumis les matériaux dans une centrale nucléaire, de nombreux défauts locaux ou étendus vont apparaître au cœur des grains. On peut citer les lacunes, interstitiels, ainsi que les dislocations. L'activité nucléaire de l'uranium, va également engendrer son lot d'impuretés, avec notamment des produits de fission gazeux sous forme de bulles ou des produits de fission métalliques sous forme de précipités. La plupart de ces nouvelles phases vont ségréger majoritairement au niveau des joints de grains.

Les conditions extrêmes de température et de pression rendent très difficiles la compréhension et la prévision des phénomènes liés à ces défauts ainsi que l'évolution de ces espèces au cours du

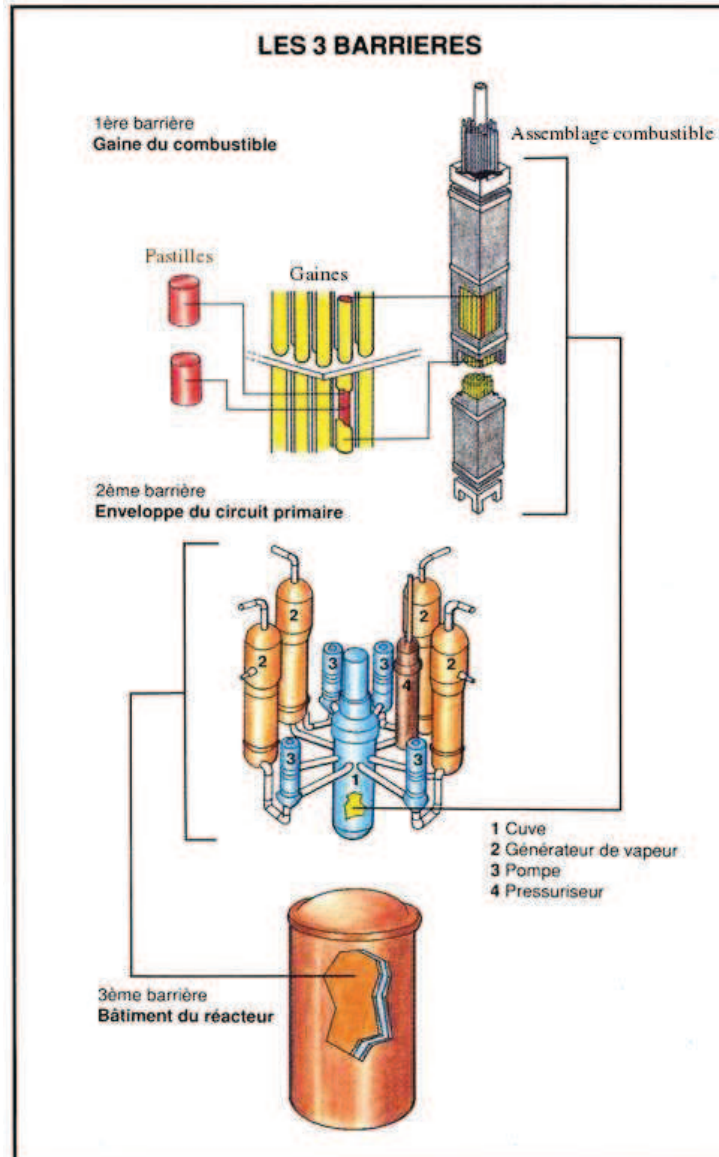


FIG. 1.5 – Confinement de la radioactivité : schéma des 3 barrières [3].

temps. La réalisation d'une étude complète du comportement du combustible prenant en compte toutes ces problématiques est de ce fait extrêmement délicate. Elle fait l'objet de programmes d'étude spécifiques, notamment dans le cadre du développement du code MFPR [4].

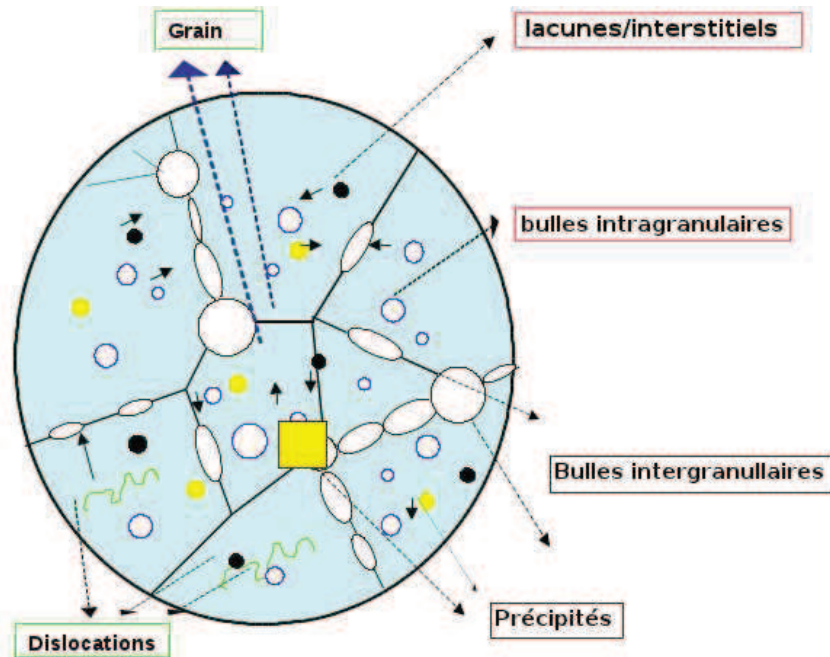


FIG. 1.6 – Schéma de la microstructure de l'UO<sub>2</sub> irradié [5].

### Présentation de la zone "rim"

Le combustible irradié présente une microstructure particulière qui se manifeste à la périphérie de la pastille nommée "zone rim". La largeur de cette couronne varie de 50  $\mu\text{m}$  à 200  $\mu\text{m}$  en fonction du temps qu'a passé le combustible dans la centrale et de la puissance du réacteur. La concentration élevée en plutonium à la périphérie des pastilles et l'augmentation du nombre de fissions qui en découle, ainsi que la faible température en périphérie, sont probablement à l'origine de cette microstructure (cf. figure 1.7).

Les caractéristiques de cette zone sont les suivantes :

- une fragmentation des grains originaux ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ) en grains facettés submicroniques (0.02 à 1  $\mu\text{m}$ ) ;
- une porosité importante ( $\sim 15\%$ ) sous forme de bulles de grande taille (0.5 à 1  $\mu\text{m}$ ). Certaines observations expérimentales ont permis également de mettre en évidence de petites bulles de taille nanométrique ( $\sim 2\text{nm}$ ) [6] ;
- la précipitation de composés de produits de fission solides qui ne sont plus en sursaturation dans la matrice combustible et l'accumulation du gaz dans les porosités fermées.

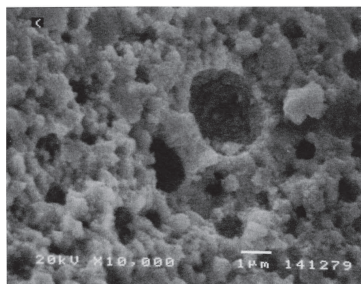


FIG. 1.7 – Zone du rim.

### 1.1.4.3 Situation accidentelle

L'analyse de sûreté d'un réacteur se fait en considérant l'ensemble des situations normales, incidentelles et accidentelles, pouvant survenir pendant le fonctionnement du réacteur. Le principe général d'étude de ces situations consiste à obtenir des conséquences radiologiques d'autant plus faibles que leur risque d'occurrence est élevé.

Malgré toutes les précautions prises pour prévenir un accident durant la conception et l'exploitation des centrales, l'occurrence d'un tel accident ne peut et ne doit pas être exclue. De ce fait, des programmes de Recherche et Développement dans le domaine de la sûreté nucléaire ont pris une ampleur considérable. Ces programmes comprennent d'une part des études expérimentales visant à accroître les connaissances sur la phénoménologie des scénarios accidentels, et d'autre part, le développement de logiciels de simulation de ces scénarios visant à transposer les résultats des essais expérimentaux à l'échelle réacteur. En effet, les réacteurs expérimentaux utilisés pour réaliser des essais ne sont pas pleinement représentatifs d'un réacteur nucléaire industriel. Ces logiciels utilisant des modèles analytiques permettent de transposer ces résultats à l'échelle globale d'un réacteur. C'est de la même façon que de nouveaux domaines de fonctionnement, ainsi que de nouveaux matériaux, sont étudiés.

Bien que les travaux présentés ici aient été initiés dans le cadre de l'étude d'un accident de réactivité (RIA : Reactivity initiated Accident), les résultats obtenus ont une portée plus générale et sont notamment transférables à d'autres types de situations : fonctionnement prolongé à puissance intermédiaire, rampe de puissance, etc...

### Accident de réactivité

Le RIA est caractérisé par une montée de l'activité nucléaire pouvant avoir un caractère disruptif. Il consiste en un transitoire très rapide de puissance (de quelques dizaines de millisecondes à une seconde : figure 1.8).

Pour les REP, il peut résulter de l'éjection d'une grappe de commande, faisant suite à la rupture et à la dépressurisation consécutive de son mécanisme de maintien. L'éjection d'une grappe de commande sur un REP induit un transitoire de puissance quasi instantané, avec un dépôt significatif d'énergie dans les crayons combustibles situés au voisinage de la grappe éjectée. Dans les premières millisecondes du transitoire, les températures sont maximales dans la zone externe du combustible. Par la suite, les pertes thermiques radiales conduisent à un refroidissement rapide des zones externes avec des températures encore élevées dans la zone interne de la pastille.

Cette évolution de température radiale dans les crayons combustibles lors de ces transitoires génère des contraintes mécaniques importantes au sein de la pastille, ainsi que sur la gaine. En cas de

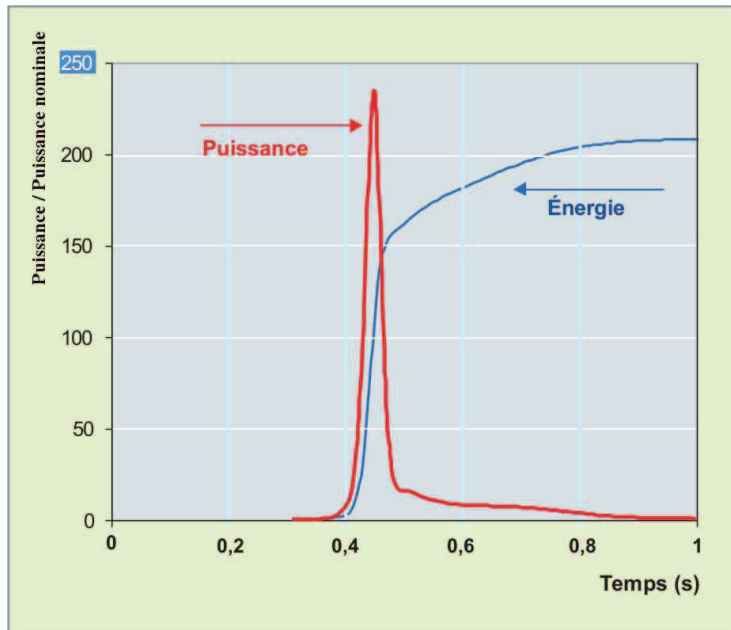


FIG. 1.8 – Évolution de la puissance et de l'énergie injectée lors d'un accident de réactivité, en fonction du temps [7].

rupture de gaine, une dispersion du combustible sous forme de petits fragments peut alors engendrer une interaction brutale avec l'eau de refroidissement conduisant à une vaporisation importante et à une montée importante de la pression dans le circuit primaire.

### De l'importance des gaz de fission lors d'un accident de réactivité

Comme nous l'avons vu, un accident de réactivité se traduit par une augmentation brutale de puissance entraînant une augmentation importante de la température au sein du combustible. On peut définir deux grandes phases lors de cet accident.

La première phase de l'accident s'étend sur quelques dizaines de millisecondes. Elle se caractérise par une forte interaction mécanique entre le combustible et la gaine, en raison de l'expansion volumique du combustible induite par son échauffement quasi-adiabatique. En outre, les bulles de gaz présentes au sein du combustible sont soupçonnées d'être la source d'un gonflement additionnel de la pastille. En cas de rupture de gaine (cf. figure 1.9), lors de cette phase initiale, une dispersion de combustible, sous forme de petits fragments, peut conduire à la vaporisation brutale de l'eau entourant le crayon, avec risque d'explosion vapeur et dégradation des crayons combustibles voisins. Dans cette phase, la quantité de gaz relâché par le combustible dans le volume libre (jeu) entre la pastille et la gaine, joue un rôle important. En effet, les gaz relâchés ne participeront pas à l'expansion du combustible, limitant ainsi les contraintes sur la gaine.

La deuxième phase de l'accident, gouvernée par l'évolution thermique du système, s'étend de quelques secondes à une dizaine de secondes. Elle conduit à un fort accroissement de la température de la gaine. Le réfrigérant s'échauffe avec le risque d'atteindre l'ébullition (crise d'ébullition). Un film de vapeur peut alors se former autour de la gaine réduisant dramatiquement les échanges thermiques crayon-caloporteur, augmentant encore la température de la gaine. La pression des gaz relâchés dépasse la pression de la vapeur autour de la gaine qui peut «ballonner» voire rompre en

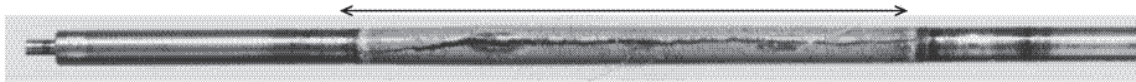


FIG. 1.9 – Rupture de la gaine lors d’un essai d’accident de réactivité (Essai HBO-5 dans NSRR) [8].

phase post-accident (cf. figure 1.10).

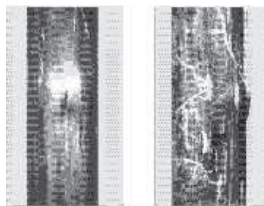


FIG. 1.10 – Gonflement de la gaine lors d’un essai d’accident de réactivité (essai BGR RT-8) [9].

Dans cette phase également, la quantité de gaz de fission relâché joue un rôle prépondérant. Mais à l’inverse de la première phase ce sont les gaz relâchés dans le jeu pastille-gaine qui participent à ce phénomène de ballonnement.

Dans tous les cas, la présence de ces gaz a une incidence considérable sur le comportement du combustible en situations accidentelles. En effet :

- la présence de gaz dans le jeu pastille-gaine, et à l’intérieur de la pastille, modifie la conductivité thermique ;
- la présence de bulles modifie la porosité du milieu, et donc le comportement mécanique du combustible ;
- les bulles de gaz peuvent conduire à un gonflement du combustible ;
- le gaz relâché dans le jeu peut induire une forte pressurisation du crayon combustible et contribuer au chargement mécanique de la gaine (phénomène de “ballonnement” en cas de crise, ...);
- la présence de bulles pressurisées confinées dans la matrice  $UO_2$  peut conduire, notamment en cas de brusque changement de température, à une fracturation du combustible. Ce phénomène est particulièrement important dans l’optique d’une fissuration de la gaine, puisqu’il influe sur la nature et la quantité des fragments combustibles qui seront alors relâchés.

Les enjeux liés aux principaux phénomènes et mécanismes régissant le comportement de  $UO_2$  ainsi que des gaz de fission dans cette matrice ont donné lieu à d’importants efforts tant sur le plan théorique [10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19] qu’expérimental [20, 21, 22, 23]. Dans le but d’accroître notre compréhension du combustible et d’améliorer sans cesse les modèles, les simulations par ordinateur ont été considérées comme un nouvel angle de recherche permettant une meilleure compréhension des processus se déroulant à l’échelle atomique (tels que la diffusion atomique), mais aussi de certains processus qui ne seraient pas visibles par voie expérimentale (tels que le comportement du combustible lors d’un accident de réactivité).

Les travaux de cette thèse s’inscrivent dans cette thématique.

## 1.2 Positionnement du problème : problématique des gaz de fission

Comme nous l'avons vu, lors de la fission nucléaire, l'uranium et le plutonium vont engendrer des atomes de gaz rares (Kr, Xe essentiellement). Ces atomes présentent une très faible solubilité dans les matrices combustibles et vont donc soit être relâchés, soit former des bulles de gaz au sein de la matrice. Celles-ci sont dites intragranulaires lorsqu'elles sont situées à l'intérieur des grains et intergranulaires lorsqu'elles sont situées aux joints de grains.

Il est donc important d'identifier les principaux phénomènes qui régissent le comportement des gaz de fission dans le combustible, ainsi que leur domaine de prépondérance. Le but de cette partie est d'introduire, par l'élaboration d'une synthèse sur le comportement des produits de fission gazeux dans le combustible, la thématique, les problématiques et l'objectif de cette thèse. Nous présenterons tout d'abord les principales populations gazeuses (gaz relâché, bulles intragranulaires, bulles intergranulaires) ainsi que les principaux mécanismes régissant les caractéristiques de ces populations (quantité, pression, répartition). Puis, nous nous intéresserons à l'importance de ces gaz en situation accidentelle pour préciser sur quelle population nous focaliserons notre attention dans cette étude.

### 1.2.1 Relâchement des produits de fission

Les atomes de gaz sont considérés comme relâchés à partir du moment où ils ont atteint un espace libre (porosité ouverte, fracture, jeu pastille-gaine, réseau de bulles interconnectées). Les mécanismes à l'origine de ce relâchement peuvent être principalement divisés en trois domaines distincts, suivant les conditions de température auxquelles est soumis le combustible. Ainsi on peut considérer que :

- pour une température inférieure à 1000 ° C, les atomes de gaz rare sont piégés dans la matrice combustible et seul le gaz à proximité de la surface va pouvoir être relâché par des mécanismes de recul/éjection ;
- pour une température comprise entre 1000 ° C et 1600 ° C, les atomes de gaz vont pouvoir diffuser à l'intérieur du combustible jusqu'aux joints de grains, où ils vont s'accumuler jusqu'à ce qu'un réseau interconnecté de bulles intergranulaires soit formé ou que la pression dans les bulles intergranulaires soit suffisamment importante pour provoquer la rupture du joint de grains.
- Enfin, pour une température supérieure à 1600 ° C, les bulles de gaz intragranulaires vont elles aussi pouvoir migrer vers les joints de grains et les surfaces libres.

Ces différents grands types de mécanismes vont à présent être détaillés.

#### 1.2.1.1 Relâchement athermique

Lors de la fission, le noyau père se scinde en deux noyaux fils possédant une énergie cinétique de 60 à 100 MeV. Ces noyaux vont dissiper cette énergie au sein du matériau par interaction électronique dans un premier temps, puis par collision élastique avec les autres atomes du matériau. En moyenne, ces fragments vont ainsi parcourir une distance de 6 à 8  $\mu\text{m}$  avant d'être stoppés. Le phénomène de fission lui-même va donc pouvoir conduire à un relâchement de produits de fission, soit directement si la fission se produit suffisamment près de la surface, soit indirectement, en expulsant par choc élastique un atome de gaz situé à proximité de la surface.

Il existe donc 2 mécanismes de relâchement athermique. Ces deux phénomènes sont illustrés sur la figure 1.11.



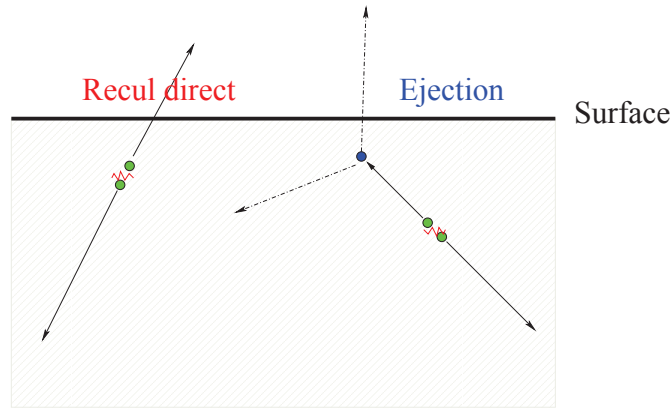


FIG. 1.11 – Représentation schématique des mécanismes de relâchement par recul ou éjection.

Le premier est appelé recul direct (*recoil*). Le relâchement par recul direct des fragments de fission est un phénomène athermique, indépendant du taux de décroissance des espèces radioactives considérées mais directement proportionnel au taux de fission [1, 24, 25]. Pour être relâchés, les produits de fission doivent être créés suffisamment près de la surface du combustible, mais en outre, ils doivent être arrêtés dans le jeu entre la pastille et la gaine (gap pastille-gaine), et ne pas traverser celui-ci jusqu'à la gaine. Aussi, le relâchement par recul direct dépend de l'efficacité de capture des atomes de fission par les gaz contenus dans le gap et du rapport surface sur volume géométrique du solide.

Le second est l'éjection (*knockout*). Les produits de fission, après une première phase de ralentissement électronique dans le matériau, peuvent également réaliser des collisions élastiques avec les atomes du matériau, et ainsi les mettre en mouvement. Ces atomes, appelés PKA (Primary Knocked-on Atoms) vont à leur tour réaliser des collisions avec les autres atomes du milieu et engendrer des cascades de déplacements. Si ces atomes déplacés se trouvent à proximité de la surface, ils vont pouvoir être éjectés lors de la collision. En outre, si les PKA ont des énergies cinétiques encore relativement élevées, de l'ordre de  $100\text{ keV}$  [26] qui conduisent à des déplacements de l'ordre de  $200\text{ \AA}$ , les atomes en bout de chaîne de collision ont des énergies cinétiques relativement faibles, de l'ordre de  $200\text{ eV}$ , et pourront donc être stoppés au sein d'une fracture du combustible. Dans ce cas là, ce n'est donc plus le rapport surface sur volume géométrique du solide qui est pertinent, mais le rapport surface sur volume microscopique (cf. figure 1.12).

Parallèlement à ces processus d'éjection on peut supposer qu'une partie des atomes de gaz de fission piégés près de la surface sont relâchés par un mécanisme d'évaporation. En effet, nous avons déjà signalé que les fragments de fission étaient ralentis par interactions électroniques puis nucléaires avec le matériau. Ce transfert d'énergie conduit à un échauffement local du matériau le long de la trace de fission et donc à des possibilités d'évaporation et projection d'atomes. Par exemple, un fragment de fission de  $100\text{ MeV}$  va conduire à une élévation de température de l'ordre de  $1800\text{ }^\circ\text{C}$  à  $10\text{ \AA}$  durant  $10^{-11}\text{ s}$  après la fission [27].

Ces mécanismes de recul direct et d'éjection sont indépendants de la température et de l'existence ou non de gradient thermique, c'est la raison pour laquelle on les qualifie généralement de "relâchement athermique" par opposition aux phénomènes diffusifs. Ces processus de relâchement athermique ne sont observables qu'en régime d'irradiation, pour des températures inférieures à  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . En effet, au-delà de ces températures, les mécanismes de relâchement par diffusion sont activés et deviennent

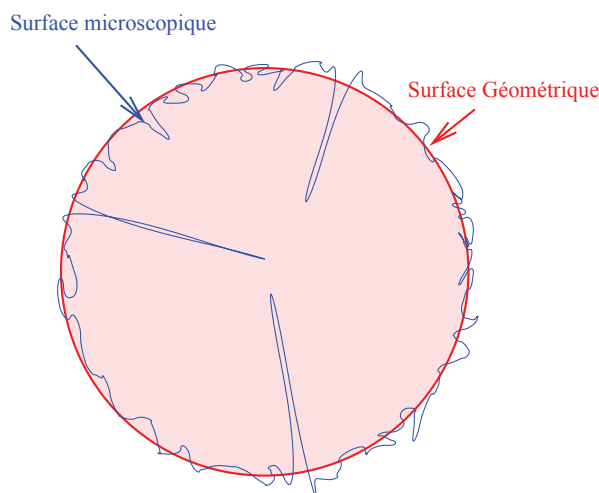


FIG. 1.12 – Représentation schématique de la surface géométrique et microscopique. La surface microscopique tient compte de l'ensemble des irrégularités (infractuosités, fractures, etc...).

très largement prépondérants.

Dans le cas des espèces à faible durée de vie, le mécanisme de relâchement par recul direct, indépendant de la constante de décroissance  $\lambda$ , est très largement prépondérant face aux mécanismes d'éjection qui dépendent linéairement de  $\lambda$  [1], où  $\lambda$  correspond à la durée de demi-vie des espèces, c'est à dire au temps moyen mis par un système pour perdre la moitié de son activité.

Puisque ces mécanismes de relâchement ne peuvent concerner que la zone externe du combustible (jusqu'à  $\simeq 10 \mu\text{m}$  de la surface), ils ne sont responsables que d'une fraction très faible de gaz relâché (de 1% à 3% d'après [28]).

En outre, le relâchement athermique sera d'autant plus important que la surface libre présentée par le matériau sera grande. Aussi, ces mécanismes sont encore plus présents dans le cas de matériaux ayant une grande fraction de porosité ouverte et donc une grande surface microscopique.

### 1.2.1.2 Diffusion des atomes de gaz

#### Mécanisme général

Le mécanisme principal et le plus simple de relâchement des gaz de fission repose sur la diffusion des atomes de gaz créés par irradiation vers les joints de grains. La plupart des modélisations du relâchement des produits de fission gazeux reposent sur le modèle de Booth [29] : les atomes de gaz créés par irradiation diffusent vers les joints de grains où ils sont relâchés. Afin de simplifier la modélisation de ce problème, Booth a introduit la notion de sphères équivalentes. Les grains sont assimilés à un ensemble de sphères de rayon  $R_{\text{grain}}$  tel que :

$$R_{grain} = 3 \left( \frac{V}{S} \right)_{micro} \quad (1.1)$$

où  $V$  est un volume et  $S$  la surface de ce volume.

Les principales améliorations apportées à ce modèle reposent sur :

- la prise en compte des phénomènes de capture/remise en solution du gaz par les bulles intragranulaires via un coefficient de diffusion effectif ;
- la prise en compte d'un retard au relâchement et de la présence de bulles intergranulaires aux joints de grains. En effet, le gaz dissous diffuse jusqu'aux joints de grains où il vient alimenter et faire grossir une population de bulles intergranulaires. Lorsque la surface du joint de grains est saturée en bulles, celles-ci vont s'interconnecter pour créer un réseau de porosités par lequel le gaz va pouvoir s'écouler.

Dans tous les cas, le problème se ramène à étudier la diffusion d'atomes de gaz au sein d'une sphère, avec des conditions aux limites éventuellement différentes. Lors de la diffusion d'un atome au sein d'un matériau, celui-ci saute, via un défaut, d'un site cristallographique vers un autre en franchissant une barrière d'énergie. Ces processus dépendent donc intrinsèquement de la nature et de la quantité de sites cristallographiques disponibles, ainsi que de la valeur de la barrière d'énergie  $\Delta G^\ddagger$  [30] :

$$D \propto C_{site} \exp \left( - \frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \right) \quad (1.2)$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion,  $C_{site}$  la concentration en sites disponibles.

Comme toute loi de type Arrhenius, la diffusion des atomes de gaz dans  $UO_2$  dépend donc intrinsèquement de la température. En fait, la diffusion va être doublement impactée par une augmentation de température : non seulement, les atomes diffusant vont franchir plus facilement la barrière de potentiel (cf. équation 1.2), mais en outre, ils auront une plus grande probabilité de trouver un site d'accueil à proximité. Pour les températures inférieures à  $1000^\circ C$ , le relâchement est principalement dû aux mécanismes athermiques présentés précédemment (cf. partie 1.2.1.1). On trouve dans la littérature [31] une très grande dispersion dans la valeur des paramètres  $D$  et  $\Delta G^\ddagger$ , avec par exemple des valeurs de  $D$  variant de 6 ordres de grandeur à  $1400^\circ C$ . Cette dispersion s'explique par l'impact des différents facteurs présentés dans les paragraphes suivants.

### Effet de la stœchiométrie

Dans le cas de l' $UO_2$ , on observe expérimentalement une très grande dispersion des valeurs des coefficients de diffusion estimés, suivant la stœchiométrie en oxygène [32, 33, 34, 31]. Comme on peut le voir sur la figure 1.13, le relâchement en Xe augmente avec le rapport O/U. Ainsi par exemple, à  $1400^\circ C$ ,  $D_{UO_{2.12}} \approx 40 \times D_{UO_2}$ .

Même si les mécanismes de diffusion ne sont toujours pas totalement élucidés à l'heure actuelle, de nombreuses études théoriques [35, 36, 37, 38, 39, 40, 41], en accord avec des études expérimentales [33, 32] prédisent que les positions cristallographiques les plus stables pour le Kr et le Xe dépendent de la stœchiométrie de  $UO_2$  (tri-lacunes neutres dans le cas de composés  $UO_2$  sous-stœchiométriques ou stœchiométriques [36], lacunes d'U, ou trilacunes chargées dans le cas de  $UO_2$  sur-stœchiométriques). La stœchiométrie va avoir une incidence directe sur la nature et la concentration des sites d'accueil disponibles ainsi que sur la hauteur des barrières de potentiel de diffusion et donc sur les mécanismes de diffusion activés préférentiellement et les coefficients de diffusion qui leur sont affectés. Il est à noter que l'ajout d'additifs (Gd, Cr, Ti, etc...) au combustible peut modifier la stœchiométrie de celui-ci ainsi que les énergies relatives des différents défauts et donc avoir une incidence sur la diffusion des produits de fission au sein du combustible [26, 42].

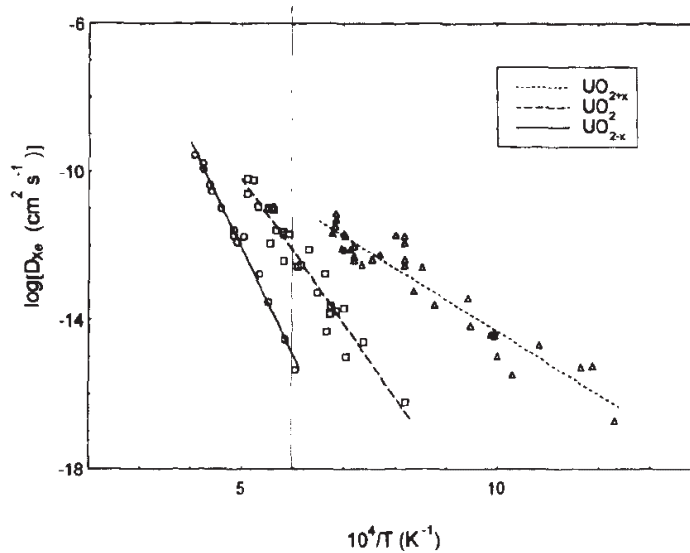


FIG. 1.13 – Variation du coefficient de diffusion du Xe avec la température en fonction de la stœchiométrie, établie par Miekeley et Felix [34]. Courbes issues de [43].

### Effet du taux de combustion <sup>1</sup>

Tout comme l'ajout d'additif lors de la fabrication, les produits de fission créés vont modifier la stœchiométrie et donc avoir une influence sur les mécanismes de diffusion au sein du combustible. De plus, l'irradiation conduit généralement à une concentration élevée en défauts ponctuels ou étendus au sein de la matrice. Ces défauts vont modifier les mécanismes de diffusion des produits de fission et de piégeage [44, 31] comme nous le verrons ultérieurement.

### Effet de l'irradiation

Les atomes produits lors d'une réaction de fission ralentissent en cédant de l'énergie à la matrice qu'ils parcourent. Ce transfert d'énergie le long des traces de fission conduit à une forte élévation de la température locale et à d'importants gradients de pression hydrostatique. L'irradiation conduit ainsi à une sursaturation en défauts par rapport à l'équilibre thermodynamique. Typiquement, en fonctionnement normal, une fission engendre une trace de fission de  $7\mu\text{m}$  de long, et crée transitoirement  $1.5 \cdot 10^4$  paires de Frenkel, dont 5000 ne se recombineront pas spontanément [26]. Par analogie avec les travaux de Matzke [33, 32] sur l'autodiffusion des métaux sous irradiation, Turnbull et al. [44, 45, 26] proposent de modéliser la diffusion des produits de fission de la manière suivante :

Il existe trois régimes distincts (diffusion athermique, thermique et mixte liée à trois coefficients de diffusion  $Da, Db, Dc$ ), en fonction de la température [30]. Le coefficient de diffusion total  $D$  peut être écrit en fonction de ces trois régimes :

$$D = Da + Db + Dc \quad (1.3)$$

– pour de faibles températures ( $T \leq 1000^\circ\text{C}$ ) : sous l'effet du fort gradient de pression, les

---

<sup>1</sup>Le burnup ou taux de combustion mesure la fraction de combustible nucléaire qui a été consommée dans un réacteur nucléaire pour produire de l'énergie. Il peut s'exprimer conformément à sa définition par le pourcentage d'atomes qui ont subi une fission nucléaire (en anglais, %FIMA ou fissions per initial metal atom), ou par l'énergie fournie par la combustion d'une tonne de combustible nucléaire, exprimée en Gigawatt-jour par tonne de combustible.

interstitiels se déplacent, laissant derrière eux une forte concentration en lacunes. Celles-ci ne sont pas suffisamment mobiles pour pouvoir se recombinaer, on est donc en présence d'une surconcentration très importante de lacunes. La diffusion dépend athermiquement de la densité de taux de fission. Le terme  $D_c$  prédomine ;

- pour des températures intermédiaires ( $1000^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1400^{\circ}\text{C}$ ) : une partie des défauts d'irradiation vont être recuits. La diffusion dépend de la densité de taux de fission ainsi que de la température. Le terme  $D_b$  prédomine ;
- pour de fortes températures ( $T \geq 1400^{\circ}\text{C}$ ) : les défauts sont en équilibre thermodynamique. On retrouve donc une diffusion intrinsèque ne dépendant que de la température. Le terme  $D_a$  prédomine.

### Prise en compte de la capture-remise en solution

Au sein de la matrice d' $\text{UO}_2$ , les atomes de gaz vont pouvoir être capturés, de manière temporaire ou permanente, par de nombreux pièges et ainsi voir leur relâchement retardé. Ces pièges sont constitués par les différents défauts de la matrice, qu'ils soient naturels (impuretés, boucles de dislocation, etc...) ou dus à l'irradiation (amas de lacunes le long des traces de fission, agrégats de produits de fission solides ou gazeux) [33]. La concentration d'atomes gazeux susceptibles de diffuser diminue donc au cours de ces captures, ce qui conduit à des coefficients de diffusion apparents inférieurs aux coefficients de diffusion théoriques. Concrètement[26], les bulles de gaz intragranulaires sont les principales responsables de ces phénomènes de capture. Le taux de capture dépend directement de la probabilité de rencontre entre les atomes de gaz et les pièges. Il est donc proportionnel aux concentrations en pièges (bulles intragranulaires) et en atomes de gaz dissous dans la matrice.

Si seul le phénomène de capture se produisait, on devrait obtenir une capture totale des atomes de gaz formés et une absence de relâchement. En réalité, Speight [46] a montré que l'on parvient rapidement à une saturation des pièges qui se manifeste par une concentration en gaz de fission piégés constante.

Cet état quasi-stationnaire résulte de l'équilibre entre les réactions de capture d'atomes de gaz par les pièges et la remise en solution partielle d'atomes de gaz depuis ces pièges. Cette remise en solution peut avoir deux moteurs principaux comme nous allons le voir dans les paragraphes suivants.

### Remise en solution par irradiation

De nombreux travaux expérimentaux et théoriques ont permis de mettre en évidence une remise en solution des bulles de gaz intra et intergranulaires par irradiation [1, 47, 48, 49]. Ce phénomène permet notamment d'expliquer la solubilité apparente des atomes de gaz et l'augmentation du temps d'incubation qui précède le relâchement gazeux.

Plusieurs modèles sont repris par Olander et Turnbull [1, 50] pour expliquer ces phénomènes de remise en solution. Lors d'une fission atomique, les noyaux fils dissipent essentiellement (90%) leur très grande énergie par excitation électronique, puis par collisions nucléaires. Ce sont ces deux phénomènes qui vont pouvoir donner lieu à des mécanismes de remise en solution différents [51] :

1. Par des processus similaires aux mécanismes d'éjection, un atome incident (ou le premier atome déplacé par cet atome incident) va pouvoir éjecter des atomes de gaz d'une bulle en la traversant, et les remettre ainsi en solution dans la matrice. Un tel mécanisme ne pourra conduire qu'à une destruction partielle des bulles.
2. Par couplage vibronique (vibration du réseau-electrons), l'excitation électronique des atomes de la matrice va conduire à un très grand échauffement d'un volume cylindrique le long de

la trace de fission et ainsi à une forte contrainte thermoélastique. Cette contrainte peut être responsable de l'éjection d'atomes de gaz des bulles interceptées par la trace de fission. On peut noter que si la destruction des bulles peut être totale, ceci n'est pas réaliste dans le cas de bulles de grosses tailles, notamment de bulles intergranulaires. En outre, puisque ce phénomène est relié à la création d'une contrainte thermoélastique, l'importance du couplage vibronnique et donc de la nature métallique ou isolante de la matrice va être prépondérante. Par exemple les matrices d'UC présentent un caractère métallique et vont donc dissiper directement une grande partie de l'énergie de fission par voie électronique. L'échauffement le long des traces de fission et par conséquent les contraintes thermoélastiques seront moins importantes que dans l'UO<sub>2</sub>. La remise en solution par irradiation sera donc moins efficace.

### Remise en solution thermique

Les atomes de gaz piégés, notamment par les bulles, sont en équilibre avec les atomes de gaz dissous dans la matrice, et pour passer d'un état à l'autre, il leur faut franchir une barrière d'énergie potentielle. La remise en solution pourra donc être réalisée plus aisément si la température ou la pression au sein de la bulle piège sont très élevées. Cette remise en solution par voie thermique est en général négligée par rapport à la remise en solution sous irradiation. Cependant, les travaux théoriques de Veshchunov [52] et expérimentaux de Garcia et al. [22] indiquent que ces mécanismes peuvent devenir importants pour des températures supérieures à 1500°C et dans le cas de petites bulles surpressurisées. Il existe alors un tel gradient de contrainte au voisinage de la bulle que celui-ci modifie la diffusion des atomes de gaz et empêche leur capture [53].

## 1.2.2 Bulles intragranulaires

Les caractéristiques des bulles de gaz intragranulaires sont particulièrement importantes dans le cadre de l'étude du comportement des gaz de fission. En effet, elles ont un impact direct à la fois sur le gonflement de la matrice et sur le relâchement gazeux.

### 1.2.2.1 Observations expérimentales

Lösonen [54] dresse un bilan des principales études expérimentales (observation au MET essentiellement) sur les bulles intragranulaires. Typiquement, leur diamètre varie entre 1 et 10 nm, avec une densité de l'ordre de  $10^{17} \cdot \text{cm}^{-3}$ . La taille des bulles intragranulaires augmente et leur densité diminue avec une augmentation de la température, une diminution du taux de fission ou une augmentation du taux de combustion.

Dans des conditions de haute température ou haut taux de combustion, on voit apparaître une seconde population de grosses bulles de 20 à 100 nm de diamètre présentant une densité plus faible de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Au-delà de 45 GWj/tU, dans la partie centrale du combustible, on observe même des bulles au SEM de rayon de 100 à 200 nm, avec une densité de l'ordre de  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$  [53, 55]. A haute température, ces grosses bulles sont entourées de petites bulles ( $\sim 10 \text{ nm}$ ), et il existe des zones dénuées de bulles.

Aussi, les bulles intragranulaires sont souvent modélisées par une ou deux populations de taille<sup>2</sup>.

---

<sup>2</sup>L'un des scénarios pouvant expliquer la formation de cette population bimodale repose sur une modification de l'équilibre capture/remise en solution (cf. 1.2.1.2) : les plus grosses bulles sont moins détruites et absorbent plus de gaz que les petites bulles [53].

### 1.2.2.2 Nucléation

Comme nous l'avons déjà signalé, la solubilité des gaz rares dans la matrice d' $\text{UO}_2$  est extrêmement faible ( $3 \cdot 10^{-10}$  Xe/U/atm au maximum d'après Lösönen[54]). Par conséquent, les atomes de gaz de fission vont avoir tendance à précipiter sous forme de bulles intragranulaires comme l'ont notamment mis en évidence les travaux de Evans[56]. Bien qu'encore mal compris, on retient traditionnellement deux grands mécanismes de nucléation. Le premier est la nucléation homogène. Les atomes de gaz dissous dans la matrice sont agités par mouvement brownien et peuvent donc collisionner, conduisant à un noyau de bulle de deux atomes. Dans ce cas, le taux de création de bulles intragranulaires dépend de la concentration en atome de gaz dissous ainsi que de la probabilité que le noyau formé soit stable [30].

Le second est la nucléation hétérogène. On observe expérimentalement qu'une grande partie des bulles intragranulaires formées sont alignées (cf. figure 1.14), ce qui indique que la nucléation se produirait le long des traces de fission [57]. En effet, ces zones sont riches en lacunes qui peuvent coalescer pour former des sites favorables à la nucléation de bulles. Le taux de création de bulles intragranulaires est alors directement proportionnel à la densité de fission et à la concentration en atomes de gaz dissous. On peut cependant noter que tous les clichés de MET ne présentent pas des alignements de bulles.

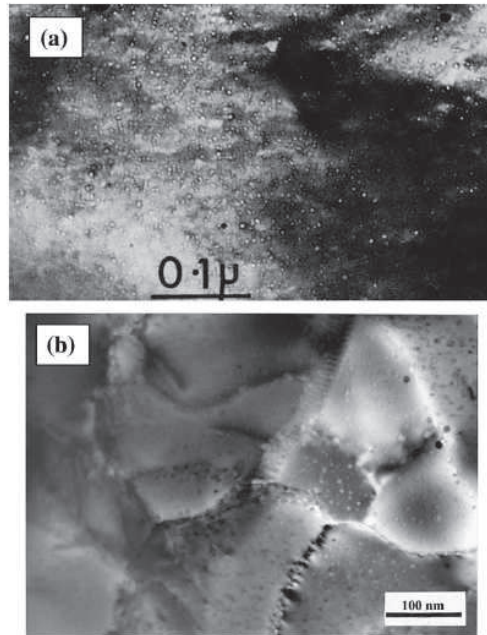


FIG. 1.14 – Images au MET de bulles intragranulaires, issues de [58].

### 1.2.2.3 Migration

A haute température, les mécanismes de migration de bulles peuvent être activés. Ces phénomènes vont d'une part constituer une alternative aux relâchements des gaz de fission par simple diffusion des atomes de gaz dissous, et d'autre part, conduire à des phénomènes de croissance colonnaires ainsi qu'à des phénomènes de coalescence particulièrement importants comme nous le

verrons dans la partie 1.2.2.4.

### Force motrice

Si le mouvement des bulles est aléatoire en l'absence de gradient de propriétés au sein du matériau (simple mouvement brownien ou agitation thermique), dans le cas contraire, la direction du gradient est privilégiée et l'on assiste à des phénomènes diffusifs, qui vont notamment conduire à des relâchements gazeux. Typiquement, la force motrice de tels mécanismes diffusifs peut être un gradient de température, de contrainte, de concentration, de potentiel électrique dans les cristaux ioniques [59, 1]. On considère généralement que les effets d'un gradient de température prédominent très largement [1, 59]. Cependant, les travaux expérimentaux d'Evans [60, 61, 62] suggèrent une importance non négligeable des gradients de concentration de lacunes au sein des grains sur ces processus diffusifs. Cette analyse reste encore très controversée [63, 64, 65].

### Mécanismes

Trois mécanismes diffusifs distincts sont retenus pour la migration des bulles intragranulaires [1, 30, 66, 67]. On notera  $Q$  l'énergie d'activation associée à ce mécanisme de diffusion.

La diffusion de bulles intragranulaires peut se réaliser par évaporation/condensation, avec un coefficient de diffusion noté  $Dg$ . Les molécules de la matrice s'évaporent sur la face chaude de la bulle et après avoir traversé la phase gazeuse, se condensent sur la face froide de la bulle.

Le second mécanisme est dit de volume, avec un coefficient de diffusion noté  $Dv$ . Les lacunes constituant la bulle diffusent dans la matrice environnante, conduisant à un mouvement global de la bulle.

Enfin un troisième mécanisme de diffusion ( $Ds$ ) peut intervenir : le mécanisme dit de surface. Le mouvement des bulles est provoqué par le mouvement des molécules de la matrice combustible sur la surface interne de la bulle.

On notera  $Qg$ ,  $Qv$  et  $Qs$  les énergies d'activation associées respectivement à ces trois mécanismes de diffusion ( $Dg$ ,  $Dv$ ,  $Ds$ ).

### Domaine de validité

Les trois mécanismes précédents se distinguent par une dépendance différente au rayon de la bulle ( $R_b$ ). En général, l'énergie d'activation  $Q$  associée à ces coefficients de diffusion est telle que :

$$Q_g \geq Q_v \geq Q_s \quad (1.4)$$

Aussi, lorsque la température augmente, on peut passer d'un mécanisme prépondérant en surface à un mécanisme en volume et finalement à un mécanisme d'évaporation-condensation. De même, un mécanisme en surface conduit à un coefficient de diffusion  $D_b \propto R_b^{-4}$ , en volume à  $D_b \propto R_b^{-3}$  et par évaporation-condensation à  $D_b \propto R_b^{-2}$ . Le mécanisme de diffusion en surface ne peut donc prédominer que pour des petites bulles ( $R_b \leq 1\mu m$ ). Pour des bulles plus grandes, selon la température, les mécanismes de diffusion en volume ou par évaporation-condensation peuvent devenir prépondérants.

Il est à noter que le mécanisme d'évaporation-condensation n'est en général retenu que dans le cas de la densification des pores de fabrication à haute température ( $T \geq 1800^\circ C$ ,  $R_b \geq 10\mu m$ ) [1, 59, 26].

Plusieurs auteurs [30, 26, 68, 59, 67] mentionnent des mécanismes de diffusion en surface empêchés par la présence d'atomes de gaz ou d'impuretés, présents sur les sites utilisés lors de la



diffusion en surface. En outre, de nombreux défauts (dislocation, précipité, joint de grains) peuvent constituer de véritables pièges pour les bulles qui voient ainsi leur mobilité grandement diminuée par rapport à leur mobilité théorique. Ce phénomène pose aussi le problème de la représentativité d'études expérimentales analytiques de diffusion de bulles dans du matériau non irradié[54].

#### 1.2.2.4 Croissance

- Une fois formées, les bulles intragranulaires vont pouvoir croître, par deux mécanismes distincts :
- capture du gaz en solution comme nous l'avons vu dans la partie 1.2.1.2 ;
  - collision et coalescence de deux bulles.

Ce phénomène de croissance est très important puisqu'il détermine la taille des bulles intragranulaires ainsi que le gonflement macroscopique de la matrice dû à la présence de ces bulles. Lorsque la mobilité des bulles est quasi nulle (faible température, petites bulles piégées par les défauts), le mécanisme de capture prédomine. Par contre, dès que les phénomènes de diffusion des bulles sont activés, d'après Chkuaseli[69], le mécanisme prépondérant est celui de coalescence que nous allons à présent développer.

#### Coalescence

Si les bulles intragranulaires sont mobiles, elles vont pouvoir se rencontrer lors de leurs déplacements et coalescer. Le nombre de collisions par unité de temps et d'espace dépend de la concentration et de la taille de bulles.

Lorsque la migration est dirigée par un gradient thermique, toutes les bulles de même taille se déplacent à la même vitesse et dans la même direction et ne devraient donc pas pouvoir se rencontrer. Cependant, dans la réalité il existe une distribution de taille de bulles, et donc la coalescence est statistiquement possible [70].

#### Gonflement

Traditionnellement, en plus de l'augmentation directe du rayon moyen des bulles par le phénomène de coalescence ou d'absorption de gaz, ces mécanismes, tout comme une augmentation de température, conduisent à une surpression dans les bulles et celles-ci vont donc encore accroître leur rayon par relaxation. La modélisation du gonflement dépend de la manière dont la pression est calculée dans la bulle. Cette réflexion est correcte lorsque la pression est calculée au moyen de lois issues du modèle des gaz parfaits ou de l'équation de Van der Waals. Lors de certains essais de rampe, jusqu'à 30% du gonflement du combustible peut rester inexplicé. Les phénomènes de relaxation et de pression dans les bulles seront développés plus particulièrement dans la partie 5.

### 1.2.3 Bulles intergranulaires

Les bulles de gaz intergranulaires occupent une place importante dans la phénoménologie régissant le comportement des produits de fission : alimentées par la diffusion du gaz dissous dans la matrice ou par la migration des bulles intragranulaires, elles vont peu à peu grossir pour finalement créer un réseau de percolation par lequel le gaz va pouvoir être relâché. En outre, les gonflements gazeux du combustible, et donc le chargement mécanique dû à la présence des gaz de fission, sont en général majoritairement attribués à la relaxation de ces bulles intergranulaires. Enfin, dans le cas de très fortes surpressions des bulles intergranulaires (comme cela peut se produire en condition accidentelle, lors d'une variation rapide de température), les bulles intergranulaires peuvent être à l'origine de la décohésion des joints de grains et donc de la fracturation du combustible et

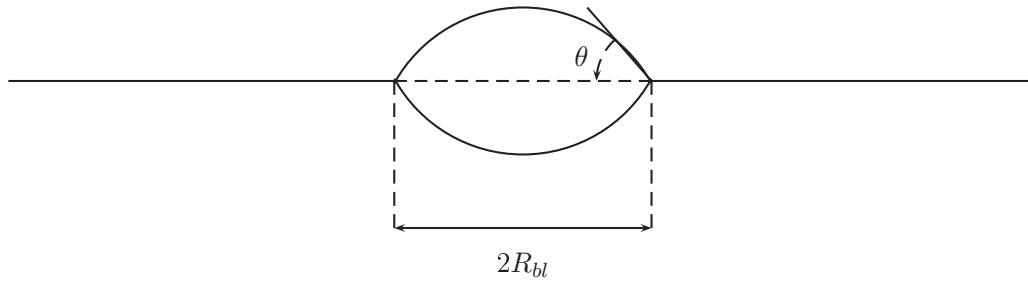


FIG. 1.15 – Bulle intergranulaire entre deux grains. Cette bulle est de géométrie lenticulaire, définie par  $R_{bl}$  le rayon projeté sur la surface et  $\theta$  l'angle de contact. La forme lenticulaire résulte de la différence entre  $\gamma$  l'énergie de surface libre de  $UO_2$  et  $\gamma_{jdg}$  celle du joint de grain[45] :  $2\theta = \arccos \frac{\gamma_{jdg}}{2\gamma} \simeq 100^\circ$ .

d'un relâchement brutal des gaz de fission. Il est donc primordial de bien comprendre les différents mécanismes qui régissent le comportement de ces populations gazeuses.

### 1.2.3.1 Différentes populations

On trouve dans la littérature deux types de modélisation du grain :

- soit celui-ci est considéré comme une sphère. Le rayon de cette sphère  $R_{grain}$  est souvent défini pour conserver le rapport volume/surface. On peut noter cependant que certains auteurs préfèrent utiliser directement le rayon moyen des grains[71]. Dans le cas d'une modélisation sphérique, on ne considère qu'une seule population de bulle intergranulaires lenticulaires, illustrées sur la figure 1.15 ;
- soit celui-ci est modélisé par un tétrakaidécaèdre (8 hexagones et 6 carrés) ou par un volume imaginaire à 14 faces circulaires [72, 73] afin de représenter le facettage des bulles intergranulaires. Dans ce cas, on considère jusqu'à trois populations distinctes de bulles : des bulles de faces lenticulaires entre 2 grains, des bulles d'arêtes en forme de cigares entre 3 grains et des bulles de coin tétraédriques entre 4 grains [4].

Tout comme les bulles intragranulaires, les bulles intergranulaires vont être alimentées par les gaz dissous qui diffusent dans la matrice et par la migration des bulles intragranulaires à haute température. Ces bulles seront partiellement ou totalement remises en solution par irradiation et par voie thermique. En outre, les différentes populations de bulles vont pouvoir échanger du gaz et diffuser via des mécanismes de diffusion en surface. La croissance des bulles intergranulaires va conduire à un phénomène de coalescence, à la création de tunnels interconnectés, puis, lorsque la surface du joint de grains est saturée, après une période dite d'incubation, le gaz va pouvoir s'écouler dans le réseau de percolation formé et ainsi être relâché. La détermination du seuil de saturation de la surface du joint de grains est donc une donnée fondamentale pour l'étude de la cinétique de relâchement des produits de fission gazeux au sein du combustible.

### 1.2.3.2 Interconnexion

On considère que les bulles intergranulaires sont interconnectées lorsque leur taux d'occupation  $T_{occup}$  atteint un taux de saturation  $T_{sat}$ . Il existe différentes modélisations de ces populations de bulles intergranulaires reposant sur différentes hypothèses afin d'évaluer le taux de saturation  $T_{sat}$  ([74], [75], [76]).

### 1.2.3.3 Écoulement

Après la période d'incubation qui conduit à la formation d'un réseau de porosités intergranulaires interconnectées, les modélisations les plus simples considèrent que tout atome de gaz atteignant les joints de grains est immédiatement relâché. Les modèles plus sophistiqués tentant de reproduire la cinétique du relâchement reposent le plus souvent sur la loi de Darcy, avec des vitesses d'écoulement fonction du volume du tube interconnecté et de la différence de pression entre les bulles intergranulaires dans le jeu pastille-gaine.

### 1.2.3.4 Rupture des joints de grains

En plus de la séquence "diffusion vers les joints de grains / saturation / écoulement dans les réseaux de porosités" que nous venons de détailler, la littérature évoque souvent un mécanisme de relâchement des gaz intergranulaire par micro-cracking. En effet, les bulles intergranulaires sont surpressurisées. Si la contrainte externe diminue, ou si la pression dans les bulles augmente brutalement à la suite d'une montée rapide en température, la contrainte au joint de grains peut devenir suffisamment importante pour provoquer sa décohésion et un relâchement violent des gaz de fission. Le seuil maximal en contrainte reste difficile à évaluer. Dans la littérature, le micro-cracking est souvent pris en compte qualitativement [72, 26]. On peut cependant noter que certains auteurs remettent en cause la validité de tels phénomènes et excluent tout micro-cracking dû à la surpression au sein des bulles intergranulaires [77].

## 1.2.4 Positionnement par rapport aux travaux de l'IRSN

Nous venons de voir que d'une part, la connaissance du comportement des gaz rares constitue un enjeu majeur pour la sûreté nucléaire, et que d'autre part, ces comportements étaient complexes et faisaient intervenir trois populations différentes de gaz rares. L'objectif général de cette thèse est de caractériser l'impact sur le comportement macroscopique d'un mono-cristal d' $UO_2$  d'une de ces populations : celles des bulles de gaz intragranulaires.

### 1.2.4.1 Étude aux échelles mésoscopiques / homogénéisation

Il existe d'ores et déjà des modèles micromécaniques à l'échelle mésoscopique. Ces travaux se sont développés ces dernières années [78, 79] et permettent de rendre compte du comportement moyen du combustible en présence de bulles intra et intergranulaires. Ces modèles peuvent être décrits de manière suivante. L'idée générale est de recréer à partir d'un milieu hétérogène (matrice + bulles intragranulaires et intergranulaires) un milieu homogène équivalent ayant les mêmes propriétés mécaniques que le milieu initial, mais dans lequel les lois de la micromécanique sont applicables. Les bulles intragranulaires étant très petites par rapport aux bulles intergranulaires, une hypothèse de séparation d'échelles est formulée. Les propriétés effectives sont d'abord déterminées sur un milieu composé de la matrice et des petites bulles intragranulaires (première échelle) par

des méthodes d'homogénéisation. Le matériau homogène obtenu sert de matrice de base à l'échelle supérieure où les bulles intergranulaires sont ajoutées. Les propriétés effectives de ce matériau sont ensuite déterminées. Cette démarche est schématisée sur la figure 1.16.

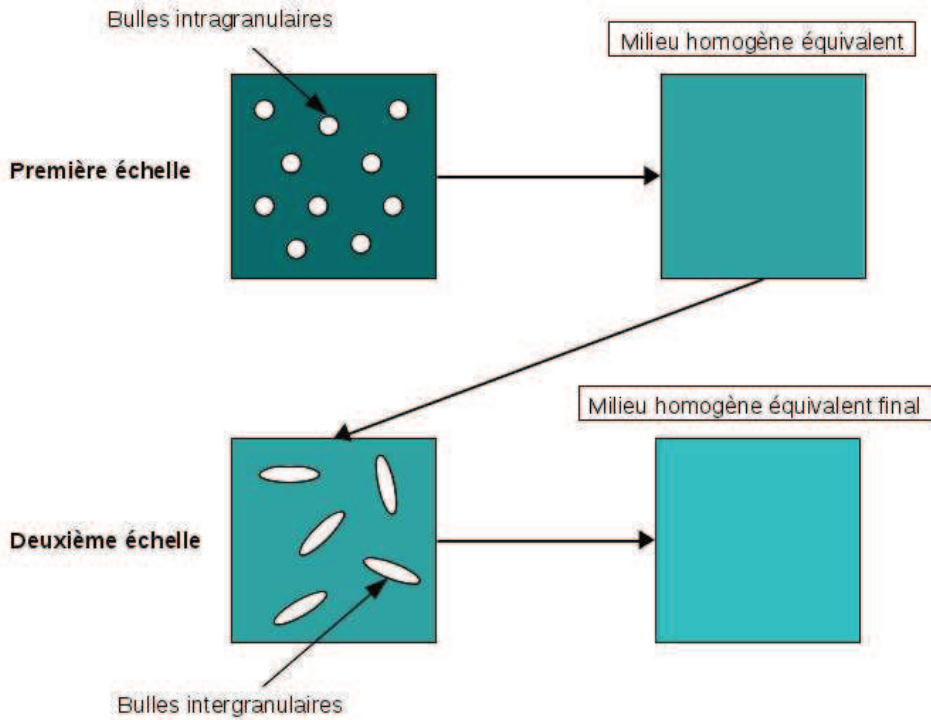


FIG. 1.16 – Démarche suivie pour obtenir le modèle micromécanique fournissant le comportement du matériau étudié [80].

Cependant, ces méthodes micromécaniques nécessitent de connaître certaines caractéristiques du système telles que la pression du gaz dans les bulles et les contraintes de la matrice autour de la bulle. Ces méthodes sont utilisées lors de la réalisation de codes de calcul simulant le comportement du crayon combustible en réacteur (tel que le code SCANAIR qui modélise le crayon combustible dans le cas d'un RIA ou le code FRAPCON dans le cas d'un régime nominal).

D'autres approches à l'échelle mésoscopique reposent sur une description "champ moyen" des différentes populations de produit de fission (par exemple le code MFPR). Celles-ci nécessitent également, d'une part l'identification des différents mécanismes qui régissent le comportement de ces espèces, d'autre part la connaissance de paramètres (coefficient de diffusion notamment) et de loi d'états (loi de Laplace, ...) permettant de quantifier ces mécanismes et de relier les microstructures aux contraintes d'environnement (température, pression, ...).

### Équations d'état utilisées antérieurement

Les équations d'état utilisées par les modèles micromécaniques, ainsi que par d'autres codes de calcul décrits précédemment, sont celle des gaz parfaits ainsi que celle de Van der Waals.

L'équation des gaz parfaits est l'équation d'état la plus simple :  $PV = nRT$ , où  $P$  est la pression gazeuse,  $V$  le volume de la bulle,  $T$  la température en Kelvin et  $n$  le nombre de moles gazeuses. Cette expression, en général bien adaptée à la description des gaz rares sous faible pression est

insuffisante dans le cas des hautes pressions.

Afin de tenir compte de pressions plus élevées et donc du volume intrinsèque de chacun des atomes de gaz dû aux forces d'interaction entre les particules, on utilise en général l'équation de Van der Waals :  $(P + an^2/V^2)(V - nb) = nRT$ , où  $a$  est la constante représentative des forces attractives et  $b$  est le covolume associé à chaque atome et lié à la partie répulsive des interactions.

Malheureusement, les conditions de température et de pression de fonctionnement d'un réacteur nucléaire sortent très largement du domaine d'application des équations des gaz parfaits ou de Van der Waals. Bien que très largement utilisées pour décrire le comportement des bulles intergranulaires micrométriques, pour lesquelles les pressions restent de l'ordre de la centaine de MPa et également pour le comportement des bulles intragranulaires pour lesquelles des pressions de plusieurs GPa ont été estimées [23], aucune de ces expressions ne nous semble adaptée à la description de bulles denses de xénon.

De nouvelles équations d'état pour le xénon sous haute pression et haute température ont été récemment développées [47, 81]. Cependant ces études négligent les interactions entre le gaz et la matrice qui ont lieu aux interfaces (effet de confinement) et qui peuvent être très importantes [82].

### Pression dans la matrice : calculs antérieurs

Pour calculer les contraintes et la pression à l'interface matrice-bulle, les modèles micromécaniques utilisent une équation de capillarité (loi de Laplace) :

En régime nominal, on postule en général que l'équilibre mécanique entre la bulle et la matrice est instantané. L'équation d'équilibre des pressions s'écrit simplement :

$$P_{int} = P_{ext} + \frac{2\gamma}{r_b} \quad (1.5)$$

avec  $\gamma$  la tension de surface de la matrice et  $r_b$  le rayon de la bulle.

De même que pour les équations d'état des gaz parfaits, pour des bulles nanométriques, les équations de capillarité ne sont plus valables.

#### 1.2.4.2 Objectifs de la thèse : approche bottom-up

Puisque les objets à étudier sont de taille nanométrique, il convient de se placer à leur échelle. L'idée va donc être de descendre à l'échelle atomique. En effet ce sont les interactions entre les atomes qui sont responsables de la dynamique, des forces et des contraintes présentes dans le matériau. La modélisation de ces interactions à l'échelle atomique permet d'aller aux fondements des grandeurs physiques qui nous intéressent. Les températures considérées n'excèdent pas les températures de fonctionnement d'un réacteur en régime nominal (1600K). A ces températures, les phénomènes de diffusion et de migration de bulles intragranulaires ne sont pas activés. Nous considérerons donc une bulle intragranulaire fixe dans une matrice.

L'objectif de la thèse est multiple :

- étudier à l'échelle atomique la modification des propriétés thermomécaniques de l' $\text{UO}_2$  en présence de cavités intragranulaires en apportant un soin particulier à l'impact de leur surface ;
- vérifier la cohérence des résultats ainsi obtenus avec les études menées aux échelles supérieures ;
- construire les isothermes d'adsorption de xénon dans la matrice poreuse d' $\text{UO}_2$  et caractériser la morphologie de la bulle de xénon ;

- calculer la pression dans ces bulles, ce qui permettra entre autres de fournir aux études mésoscopiques les paramètres nécessaires à la compréhension du comportement macroscopique de l' $\text{UO}_2$ , et de jeter ainsi les bases d'un modèle global de comportement d'un crayon combustible en réacteur (cf. figure 1.17).

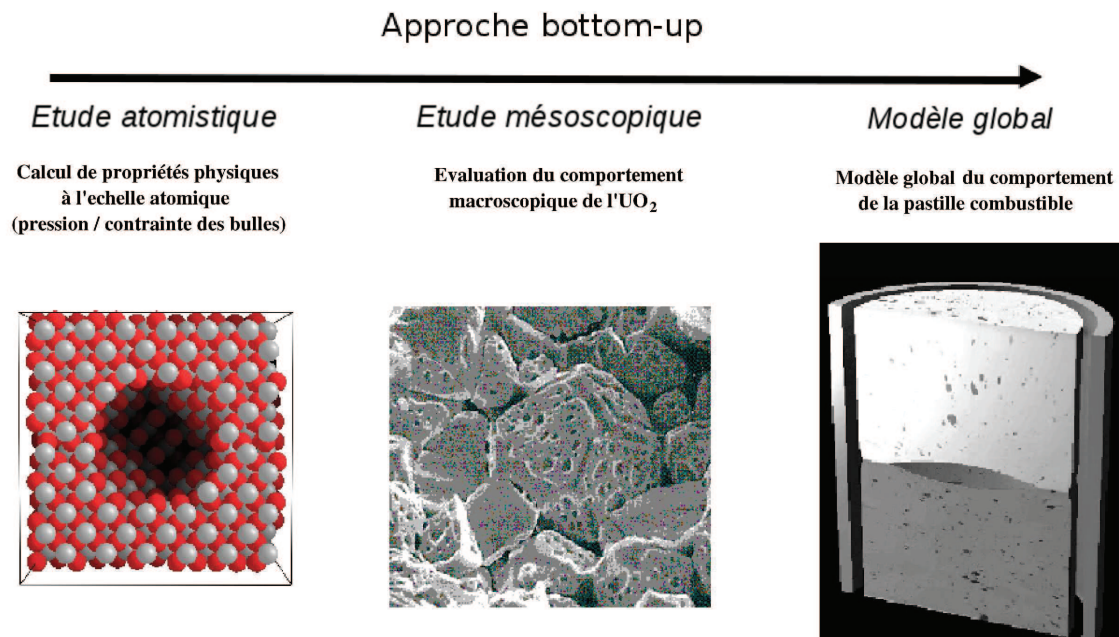


FIG. 1.17 – Approche bottom-up : une approche multi-échelle pour déterminer le comportement global du combustible.

## Chapitre 2

# Méthodes numériques : outils d'analyse et d'étude pour la modélisation atomistique

### 2.1 Introduction : mécanique statistique au service de la simulation numérique

L'utilisation de la physique fondamentale microscopique (à l'échelle atomique) pour la compréhension de la physique macroscopique est d'une grande importance. La nature des phénomènes physiques peut être expliquée au niveau microscopique ; en effet un phénomène à l'échelle macroscopique n'est qu'une conséquence de processus microscopiques. Expérimentalement, lorsque l'on veut étudier les propriétés d'un système, on s'intéresse aux grandeurs macroscopiques telles que la température, la pression, ... Ces grandeurs ont un lien non trivial avec l'état microscopique de ce système. La composante de la physique qui permet d'effectuer ce lien entre micro et macroscopie est la mécanique statistique. A un instant donné, l'état microscopique d'un système est défini par l'état des particules qui le composent (atomes, molécules). En mécanique statistique, l'état d'une particule à un temps donné est défini par sa position ( $\vec{r}$ ) et sa vitesse ( $\vec{v}$ ). Les matériaux macroscopiques contiennent un très grand nombre d'atomes. Il est donc illusoire de vouloir calculer le mouvement de tous leurs constituants. Cependant, il est possible d'étudier un tel système en considérant un sous-système plus petit qui sera périodiquement reproduit et étudié au moyen de simulations numériques, nous permettant ainsi de calculer les grandeurs physiques du matériau basées sur les principes de la mécanique statistique.

### 2.2 Décomposition du problème : stratégie d'approche

Nous avons présenté précédemment la thématique des gaz rares créés lors de la fission de l'uranium au sein du combustible. Cette thématique met en jeu différentes problématiques (relâchement, création de bulles ...) qui regroupent divers phénomènes provenant d'un certain nombre de mécanismes. L'étude de bulles de gaz intragranulaires constituent une branche importante de cette thématique.

La modélisation permet relativement facilement de découpler les phénomènes, et ainsi d'étudier plus facilement chaque problématique indépendamment. Cette modélisation s'appuie entre autres

sur des approches analytiques qui mettent en place des algorithmes et des modèles physiques répondant à une problématique de manière plus générale. Un bon exemple que nous pouvons citer est l'utilisation du principe fondamental de la dynamique appliqué ici pour explorer l'espace des phases et relaxer le système ou avoir accès à ses propriétés physiques par des moyennes d'ensemble (développé plus loin dans ce chapitre). Ainsi, il est possible de s'intéresser uniquement à l'impact des bulles de gaz intragranulaires nanométriques sur les propriétés de l' $\text{UO}_2$  ou de réaliser une étude des phénomènes liés à cette population de bulles par la modélisation et l'investigation de la dynamique de ces bulles (coalescence, nucléation, migration, remise en solution, etc...).

De la même manière, l'étude de bulles de gaz peut également être découplée afin de séparer les différents impacts de ces bulles sur les propriétés de l' $\text{UO}_2$ . En effet, on peut représenter les bulles de gaz comme des cavités remplies par des atomes de xénon. Ces cavités vont également jouer différents rôles sur le comportement de l' $\text{UO}_2$ , et en particulier sur ses propriétés thermomécaniques. L'interface vide/matrice liée intrinsèquement à la présence de bulles est une autre caractéristique des bulles. Pour des objets dont la surface est de l'ordre de grandeur du volume, cette interface aura un effet qu'il faudra étudier et, si cet effet est non négligeable, le prendre en compte dans les modèles aux échelles supérieures.

Il est nécessaire de connaître les caractéristiques des bulles intragranulaires en terme de taille et de concentration pour représenter la porosité telle qu'elle est rencontrée dans le combustible. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les auteurs rapportent la présence de deux types de populations de bulles intragranulaires : une première population de taille nanométrique (de 1 à 3 nm de diamètre) puis, à des taux de combustion plus élevés et dans les zones centrales de la pastille, une seconde population de bulles de 100 à 200 nm [53, 54, 55]. Dans cette étude, nous nous intéresserons exclusivement à la première population de bulles.

Ce « découplage » servira de structure à notre étude et déterminera les grands points abordés dans cette thèse. Nous commencerons par étudier l'impact de cavités sur les propriétés thermomécaniques du combustible. Nous porterons une attention particulière aux effets de surface qui peuvent intervenir. Ensuite, nous procéderons à un remplissage physique de ces bulles par du xénon. Enfin, nous déterminerons la pression au sein de la bulle.

Avant de discuter des résultats de cette étude, nous présenterons les outils de modélisation mis en œuvre pour la mener à bien :

- le modèle énergétique, en apportant un soin particulier à sa partie électrostatique ;
- les différentes méthodes de relaxation et d'exploration de l'espace des phases : Dynamique Moléculaire, minimisation d'énergie (avec le code GULP [83]) et simulations Monte-Carlo (programme développé dans le cadre de cette étude).
- méthodologie d'obtention des propriétés thermomécaniques.

## 2.3 Modélisation de la matrice $\text{UO}_2$

Le premier des points importants lorsque l'on veut mener une étude à l'échelle atomique est de connaître l'organisation spatiale des atomes dans le matériau.

### 2.3.1 Structure cristalline de l' $\text{UO}_2$

L'oxyde d'uranium cristallise dans sa forme la plus commune en une structure fluorite (cf. figure 2.1). Les atomes d'uranium sont situés aux nœuds d'un réseau cubique faces centrées, de paramètre  $a = 5.47 \text{ \AA}$  à 300 K [84]. A l'intérieur de cette maille, il existe une maille cubique simple



de paramètre  $a/2$  occupée par les atomes d'oxygène.

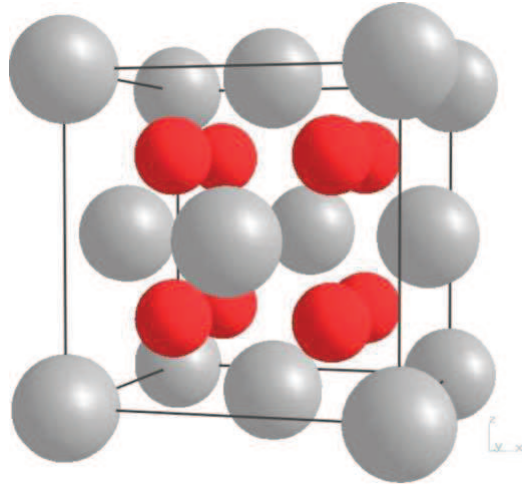


FIG. 2.1 – Maille élémentaire d' $\text{UO}_2$ , les atomes d'uranium sont en gris et ceux d'oxygène en rouge.

Cette structure est celle qui équilibre les forces entre les atomes. Cependant, pour modéliser le comportement d'un matériau, la seule connaissance de la position des atomes ne suffit pas. La dynamique des phénomènes observés résulte également de leurs interactions.

### 2.3.2 Représentation des interactions interatomiques : modèle énergétique

La grandeur physique la plus importante, celle dont découlent toutes les autres grandeurs du système est l'énergie. L'énergie interne du système  $U$  est intrinsèquement liée aux interactions qui lient les atomes (partage d'électrons, interactions ioniques ...). La modélisation de ces interactions sera détaillée dans la partie 2.3.2.1. Le terme entropique, qu'il soit vibrationnel ou configurationnel, sera quant à lui abordé via la dynamique des phonons du système et par les méthodes d'exploration de l'espace des phases détaillées respectivement dans les parties 2.3.3 et 2.3.4.

#### 2.3.2.1 Choix de la méthode d'évaluation des interactions et du calcul d'énergie interne du système

La modélisation à l'échelle atomique permet de décrire les interactions entre noyaux et électrons responsables de la cohésion, de la dynamique ainsi que des propriétés physico-chimiques de la matière. Pour être comprises et pour être évaluées qualitativement et quantitativement, ces interactions nécessitent un traitement quantique au travers de la résolution de l'équation de Schrödinger  $H\Psi = E\Psi$  où  $H$  est l'Hamiltonien du système,  $E$  son énergie interne et  $\Psi$  la fonction d'onde. Cette équation qui permet de connaître l'énergie interne d'un système peut être appliquée à n'importe quel cas mais devient très rapidement difficile voire impossible à résoudre lorsque le nombre de ses constituants augmente. L'Hamiltonien peut se diviser en un certain nombre de termes correspondant aux différentes interactions qui ont lieu entre  $N$  corps.

$$H = T_{ee} + U_{ee} + T_{nn} + U_{nn} + U_{ne} \quad (2.1)$$

où  $T_{nn}$  et  $U_{nn}$  sont les opérateurs d'énergie cinétique et d'énergie d'interaction entre les noyaux,

$T_{ee}$  et  $U_{ee}$  les opérateurs d'énergie cinétique et d'énergie d'interaction entre les électrons et  $U_{ne}$  est l'opérateur d'interaction entre noyaux et électrons. Analytiquement, cette équation ne peut être résolue que pour des systèmes ne contenant pas plus de deux particules. On utilise donc, pour évaluer l'énergie interne du système, des approximations qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger ou qui permettent de calculer directement les interactions entre les atomes. Ces approximations donnent naissance à de nombreuses méthodes dont certaines seront évoquées par la suite.

La première approximation faite est la séparation des mouvements nucléaires et électroniques en raison de la différence des masses et donc des vitesses des deux types de particules (approximation de Born-Oppenheimer). Le système est ainsi transformé en un système de noyaux mobiles dans un champ moyen d'électrons si on s'intéresse à la dynamique des noyaux ou en un système de noyaux fixes si l'on s'intéresse aux électrons. En pratique, cela signifie qu'on a découplé la dynamique des noyaux et des électrons.

La deuxième approximation concerne le niveau de description du nuage électronique qui lie les noyaux entre eux et pour lequel on distingue trois grandes familles de méthodes.

Les premières sont les méthodes de structure électronique dites "premier principe", dont en particulier la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory). Celles-ci consistent à résoudre l'équation de Schrödinger électronique avec un Hamiltonien approché afin de calculer le terme  $U_{ee}$  de l'équation 2.1. Ces méthodes sont précises, pour peu que le système étudié soit dans les conditions d'approximation de la méthode utilisée, mais sont très coûteuses en temps et en ressource de calcul. Il existe de nombreuses approximations proposées pour évaluer le terme  $U_{ee}$ .

Viennent ensuite les méthodes de structure électronique dans lesquelles certains termes sont paramétrés, dont en particulier les liaisons fortes (TB : Tight Binding). Dans ce dernier cas, les paramètres utilisés sont les niveaux énergétiques des orbitales atomiques, et les intégrales de saut décrivant la délocalisation des électrons. Ces paramètres sont ajustés sur l'expérience ou sur des calculs DFT. Ce type de méthode permet un calcul de structure électronique localisée moins précis que les calculs "premier principe" mais beaucoup plus rapide.

Enfin, les méthodes de potentiels semi-empiriques assimilent le noyau avec son cortège électronique à une seule et même particule. Ces particules interagissent entre elles au moyen d'un potentiel décrivant les interactions globales entre atomes. L'énergie interne du système s'exprime alors comme une fonction analytique paramétrée ne dépendant que de la distance et de l'angle entre les particules le constituant. Le paramétrage de cette expression se fait sur des résultats expérimentaux et/ou des résultats issus de méthodes "premier principe". Ces méthodes sont beaucoup plus rapides que les méthodes de structure électronique et permettent donc de considérer un plus grand nombre d'atomes. Elles sont cependant moins précises et *a priori* non transférables à d'autres systèmes. Le tableau 2.2 résume les avantages et inconvénients de chaque méthode de calcul d'énergie.

C'est sur les potentiels empiriques que se porte notre choix. En effet, la modélisation de bulles nanométriques implique la modélisation de plusieurs milliers d'atomes. Il est important également d'ajouter que pour obtenir les propriétés physiques qui nous intéressent telles que les propriétés mécaniques ou les propriétés thermiques, un calcul précis de la structure électronique n'est pas nécessaire. L'utilisation de potentiels semi-empiriques est donc adaptée à notre étude.

### 2.3.2.2 Méthode d'évaluation des interactions : potentiel inter-atomique

L'énergie potentielle d'un système peut être développée comme la somme de termes d'interactions faisant intervenir un nombre croissant d'atomes :

Méthodes	Hartree-Fock	DFT	Liaison fortes	Potentfels Semi-empirique
Principe	Résolution de l'équation de Schrödinger	Résolution de l'équation de Schrödinger	Résolution de l'équation de Schrödinger	Fonctions ajustées sur la structure électronique ou sur des données macroscopiques
Grandeur physique obtenue	Calcul de l'état fondamental (énergie + densité de charge)	Calcul de l'état fondamental (énergie + densité de charge)	Calcul de l'état fondamental (énergie + densité d'état)	Calcul de l'énergie interne Du système
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Calculs très précis de la structure électronique</li> <li>- Accès à la réactivité chimique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Calculs très précis de la structure électronique</li> <li>- Accès à la Réactivité chimique</li> <li>- Plus rapide que Hartree-Fock</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Très rapide</li> <li>- Calcul précis de structure électronique</li> <li>- La plupart des termes d'interactions sont déjà tabulés dans des ouvrages de référence</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Extrêmement rapide</li> </ul>
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Très coûteux en temps de calcul</li> <li>- Souvent difficile à mettre en œuvre pour les solides</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Reste coûteux en temps de calcul (quelques centaines d'atomes)</li> <li>- Dépendance aux approximations faites sur le terme d'échange et corrélation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- bien adapté aux métaux de transition et aux systèmes covalents, plus délicat si on veut introduire d'autres atomes</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Potentiel valide uniquement dans le domaine pour lequel il a été construit</li> <li>- Pas de réactivité chimique ou de propriétés optiques</li> <li>- Potentiel à développer en fonction de la nature des interactions</li> </ul>

FIG. 2.2 – Tableau résumant les avantages et inconvénients des méthodes de calcul d'énergie électronique évoquées.

$$U(r_1, r_2, \dots) = E_0 + \sum_i^n E_1(r_i) + \sum_{i,j}^n E_2(r_i, r_j) + \sum_{i,j,k}^n E_3(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (2.2)$$

où  $n$  est le nombre d'atomes et  $r_i$  leurs coordonnées.

Le terme  $E_0$  est une constante qui va seulement modifier l'énergie de référence du système. Les termes  $E_1$  décrivent les interactions des atomes avec des champs extérieurs (électriques, magnétiques ...) et ne sont donc pas pris en compte ici. Les termes  $E_2$  décrivent les interactions entre les paires d'atomes (interactions à deux corps). Ils sont invariants par translation et dépendent seulement de la distance relative entre les atomes. Les termes  $E_3$  sont des termes à trois corps prenant en compte l'effet angulaire.

Dans le cas des composés ioniques comme l' $\text{UO}_2$ , on considère généralement que le développement précédent peut être arrêté au terme  $E_2$ . On a donc :

$$E_{pot}(r_1, r_2, \dots) \simeq \sum_{i,j} E_2(r_i, r_j) \quad (2.3)$$

Ces interactions sont traitées en deux parties : une partie purement électrostatique faisant intervenir la répulsion/attraction entre noyaux portant une charge  $q_i$  et une partie modélisant les interactions entre nuages électroniques.

### Interactions électrostatiques : sommation d'Ewald et sommation de Wolf

Le potentiel électrostatique représentant les interactions entre les charges ponctuelles peut s'écrire sous la forme suivante :

$$E_{coul} = \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.4)$$

où  $q_i, q_j$  représentent la charge des particules et  $r_{ij}$  la distance séparant les particules.

$E_{coul}$  est le terme dominant pour les matériaux ioniques (pour l' $\text{UO}_2$  la partie de l'énergie électrostatique est de l'ordre de 80-90%). L'interaction coulombienne agit à longue portée et malgré sa forme simple, l'évaluation de ce terme est très coûteuse en temps de calcul. Cela est dû au fait que même si l'énergie d'interaction coulombienne entre deux ions décroît en  $1/r$ , le nombre d'ions à prendre en considération varie en  $r^2$ . Le calcul de la partie électrostatique converge donc très lentement (en réalité la convergence est atteinte seulement sous certaines conditions). Des méthodes ont été développées afin de résoudre ce problème.

Les plus utilisées sont la sommation d'Ewald [85] et la sommation de Wolf [86].

#### • *Sommation d'Ewald*

L'utilisation de cette méthode dans nos simulations nécessite de formuler un certain nombre d'hypothèses de départ :

- nous tenons compte des conditions aux limites périodiques reproduisant notre système ;
- le système est électriquement neutre.

L'idée fondamentale de la sommation d'Ewald est de représenter le potentiel de charges ponctuelles par une série de Fourier (convergeant rapidement dans l'espace réciproque). La difficulté majeure de cette méthode se pose lors du calcul de la transformée de Fourier d'une charge ponctuelle. En effet, une charge ponctuelle est représentée mathématiquement par une fonction de Dirac  $\delta$ . Cette fonction a pour transformée de Fourier une fonction constante s'étalant dans tout l'espace

réci-proque et laissant le problème de la convergence entier. Afin de contourner cette difficulté on remplace les charges ponctuelles par une distribution de charges gaussiennes dont la transformée de Fourier peut être facilement calculée. Pour cela on procède en deux étapes (cf. figure 2.3).

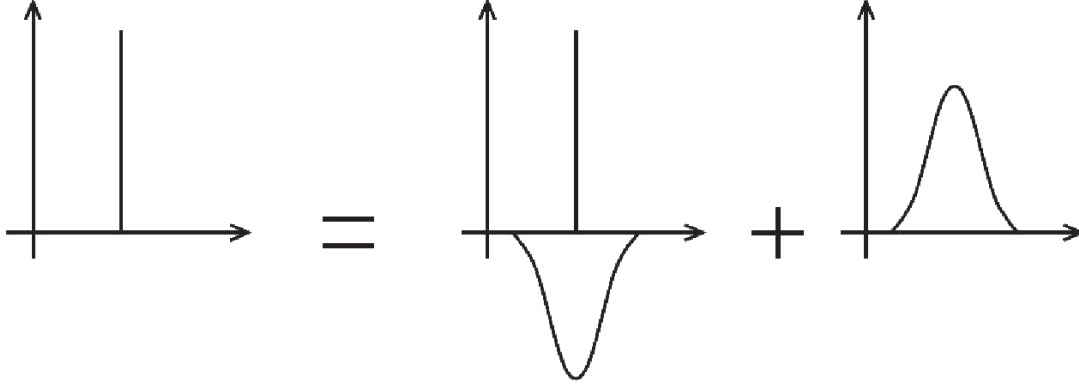


FIG. 2.3 – Schématisation de l'écrantage d'une charge par une distribution gaussienne.

Tout d'abord, on place autour de chaque particule une distribution de charge de signe contraire et de même intensité dans le but d'éliminer cette charge ponctuelle. Dans ce cas, le potentiel électrostatique d'une particule est seulement dû à la fraction de la charge qui n'est pas écrantée. A longue distance, cette fraction tend rapidement vers 0 suivant la forme de la distribution utilisée. La forme choisie pour écranter les charges ponctuelles des particules est une gaussienne de largeur  $\alpha$ . Ensuite, on ajoute une autre distribution gaussienne de même charge que la particule. Des interactions vont cependant avoir lieu entre les charges ponctuelles et leur propre "image" gaussienne, ces interactions ne sont pas physiques et doivent être retirées lors du calcul du potentiel électrostatique. La sommation d'Ewald se découpe donc en trois termes :

- un terme  $U_{reel}$  correspondant aux interactions entre charges ponctuelles écrantées et calculé dans l'espace réel à une distance fixée autour de chaque charge, c'est à dire autour d'un rayon de coupure sphérique :

$$U_{reel} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1} \sum_{(r_{ij} < R_{cut})_{j>i}} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} erfc(\alpha r_{ij}) \quad (2.5)$$

où  $erfc$  est la fonction d'erreur complémentaire,  $r_{ij}$  est la distance entre l'atome  $i$  et  $j$  et  $R_{cut}$  le rayon de coupure. La fonction erreur  $erfc$  est défini de la manière suivante :

$$erfc(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{+\infty} exp^{-t^2} dt \quad (2.6)$$

- Un terme  $U_{Fourier}$  calculé dans l'espace réciproque et correspondant à la contribution des gaussiennes représentant la charge de chaque particule.  $U_{Fourier}$  est calculée au moyen de l'équation de Poisson :

$$U_{Fourier} = \frac{1}{2V\epsilon_0} \sum_k \frac{exp(-k^2/4\alpha^2)}{k^2} \left| \sum_i q_i e^{-ik \cdot r_i} \right|^2 \quad (2.7)$$

où  $k_{max}$  est le nombre de vecteurs d'onde  $k$  considérés et  $r_i$  la position de l'atome  $i$  ;

- Un terme  $U_{auto}$  de correction à soustraire lié à l'auto-interaction des charges ponctuelles avec leur gaussienne :

$$U_{auto} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{\alpha}{\pi^{1/2}} \right) \sum_i q_i^2 \quad (2.8)$$

A partir de ces trois expressions on obtient le terme final de la sommation d'Ewald :

$$E_{coul} = U_{Fourier} + U_{reel} - U_{auto} \quad (2.9)$$

La réalisation de la sommation d'Ewald fait intervenir deux paramètres importants :  $\alpha$  et  $k_{max}$ .  $k_{max}$  correspond à un rayon de coupure dans l'espace réciproque, et  $\alpha$  correspond à la largeur des distributions de charges gaussiennes. Ce dernier paramètre pondère la vitesse de convergence dans l'espace réel et réciproque. Plus  $\alpha$  est grand et plus la convergence est rapide dans l'espace réciproque et lente dans l'espace réel et inversement.

### • *Sommation de Wolf*

Les motivations de la sommation de Wolf sont issues d'une part du désir d'évaluer les interactions électrostatiques par un potentiel de paire de forme  $r^{-1}$  à l'intérieur d'un rayon de coupure  $R_{cut}$  (problème de Madelung) et d'autre part de comprendre physiquement comment la sommation d'Ewald pouvait résoudre un problème de convergence physique par un artifice mathématique (Wolf présente ce cas comme une forme scientifique de "magie noire" [86]). Les "astuces" utilisées dans la sommation de Wolf sont les suivantes. La première est d'imposer artificiellement la neutralité à l'intérieur de la sphère définie par le rayon de coupure  $R_{cut}$  où sont calculées les interactions électrostatiques d'un atome  $i$  donné et ce afin de se placer dans les conditions de convergence. La deuxième est d'introduire une fonction "d'amortissement" pour accélérer la convergence. Ces deux points vont être discutés dans les parties suivantes.

#### *Concept de base de la sommation de Wolf*

L'idée de base de la sommation de Wolf part d'un constat simple. En représentant l'énergie coulombienne d'un matériau ionique, calculée au moyen de l'équation 2.4, on peut constater que cette énergie est atteinte (énergie convergée de Madelung) chaque fois que la charge globale à l'intérieur du rayon de coupure est neutre. En effet comme nous pouvons le voir sur la figure 2.4 (a), l'énergie électrostatique fluctue dramatiquement entre de larges valeurs positives et négatives sans aucune indication de convergence. Cependant l'énergie de Madelung « correcte » est atteinte lorsque la charge globale à l'intérieur de la sphère de troncature est neutre (cf. figure 2.4 b). Ce comportement nous renseigne sur les conditions de convergence de l'équation 2.4 qui dépendent de la manière dont le rayon de coupure de la somme de cette équation est déterminé.

Sur la base de cette constatation de neutralisation de charge, une idée simple serait de rapprocher des charges supplémentaires au niveau du rayon de coupure afin de neutraliser la charge globale à l'intérieur de la sphère de troncature. Cela revient à faire l'hypothèse que les charges nécessaires à la neutralisation sont proches du rayon de coupure et peuvent être considérées comme étant au niveau du rayon de coupure (cf. figure 2.5).

Cette hypothèse est d'autant plus valable que le système est désordonné, ce qui est le cas des matériaux à haute température. L'énergie coulombienne totale peut s'écrire, dans l'hypothèse de neutralisation, de la manière suivante :

$$E_i^{Coulomb}(R_{cut}) \approx E_i^{Elec}(R_{cut}) - E_i^{neut}(R_{cut}) \quad (2.10)$$

où  $E_i^{coulomb}$  est l'énergie électrostatique coulombienne totale de l'atome  $i$ ,  $E_i^{Elec}$  l'énergie électrostatique liée aux interactions des atomes contenus dans la sphère de troncature autour de l'atome

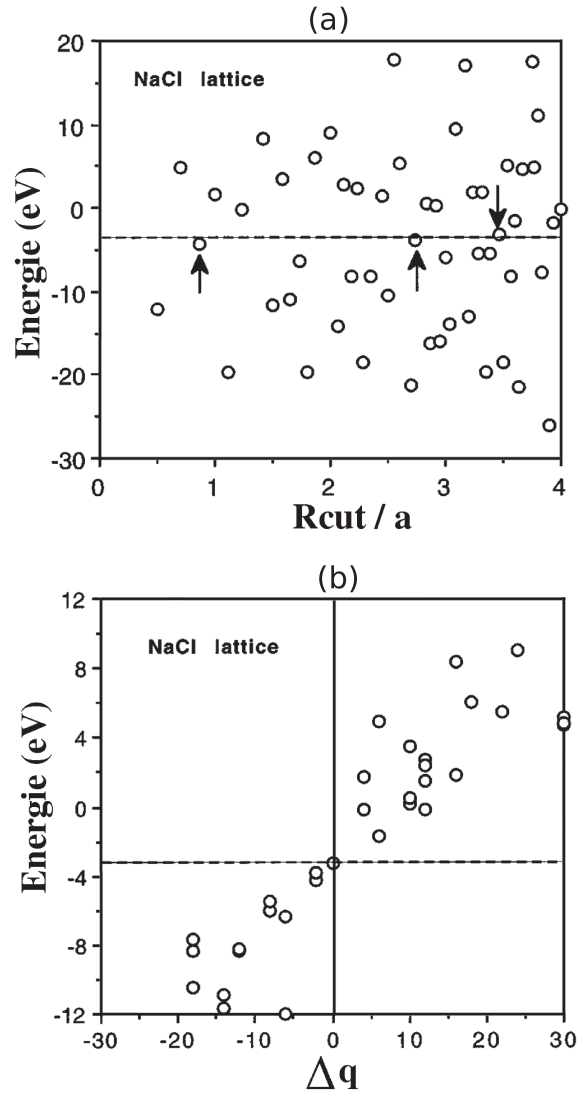


FIG. 2.4 – (a) : Énergie par ion d'un cristal NaCl calculée par l'équation colombienne en fonction du rayon de coupure renormalisé par rapport au paramètre de la maille du cristal. (b) : Cette même énergie rapportée en fonction de la charge globale. En pointillé est représentée l'énergie de Madelung correcte [86].

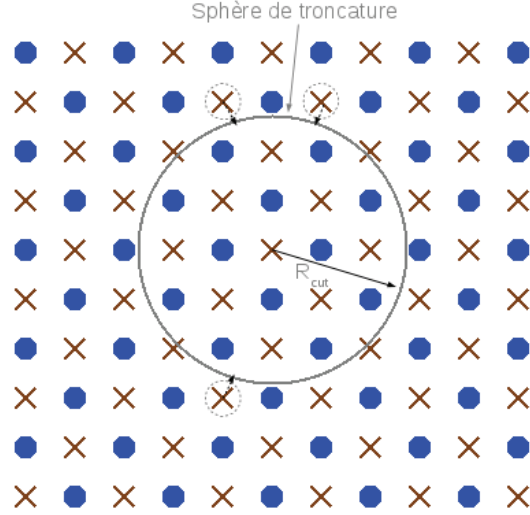


FIG. 2.5 – Schéma à deux dimensions de la neutralisation de charge à l'intérieur du rayon de coupure  $R_{cut}$ . En considérant que les croix rouges sont des charges positives et les boules bleues des charges négatives, la surface de troncature possède 3 charges négatives excédentaires. Les croix entourées correspondraient aux charges imaginairement décalées vers le rayon afin de neutraliser la sphère de troncature.

$i$ , et  $E_i^{neut}$  est l'énergie électrostatique liée aux atomes fictivement placés au niveau du rayon de coupure pour neutraliser la charge de la sphère de troncature. Ce dernier terme peut s'écrire ainsi :

$$E_i^{neut}(R_{cut}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i \Delta q_i(R_{cut})}{R_{cut}} \quad (2.11)$$

où  $q_i$  est la charge de la particule  $i$ , et  $\Delta q_i$  la charge globale de la sphère de troncature de rayon  $R_{cut}$  et centrée sur l'atome  $i$ . L'énergie électrostatique totale du système peut donc s'écrire sous cette forme :

$$E_{tot}^{Coulomb}(R_{cut}) \approx \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{i < j \\ (r_{ij} < R_{cut})}} \left( \frac{q_i q_j}{r_{ij}} - \frac{q_i \Delta q_i(R_{cut})}{R_{cut}} \right) \quad (2.12)$$

où  $N$  est le nombre d'atomes du système et  $r_{ij}$  la distance entre les atomes  $i$  et  $j$ . Il est possible de voir l'hypothèse de neutralisation sous un autre angle. Pour cela, il est nécessaire de réarranger mathématiquement l'équation précédente comme ceci :

$$E_{tot}^{Coulomb}(R_{cut}) \approx \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{i < j \\ (r_{ij} < R_{cut})}} q_i q_j \left( \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{R_{cut}} \right) \quad (2.13)$$

Cette équation révèle le concept physique de la neutralisation de charge au niveau de la surface. Pour chaque charge  $q_j$  à une distance  $r_{ij}$  d'un atome  $i$ , une charge « image » est projetée au niveau



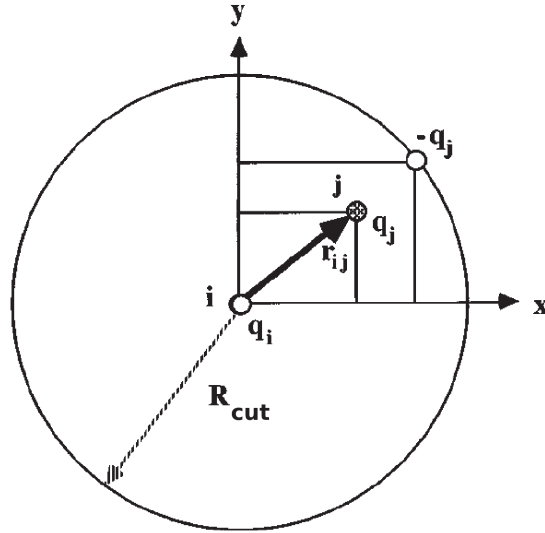


FIG. 2.6 – Interprétation de l'équation 2.13. Pour toute charge  $q_j$  à une distance  $r_{ij}$  d'un atome  $i$  une charge image  $-q_j$  est projetée au niveau du rayon de coupure  $R_{cut}$  [86].

du rayon de coupure à une distance  $R_{cut}$  de l'atome  $i$ , ce dernier n'interagissant qu'avec des paires de charge neutre (cf. figure 2.6).

Cette hypothèse permet de démarrer la convergence du calcul électrostatique. Néanmoins, cette convergence peut être très lente. C'est le cas pour l' $\text{UO}_2$  comme nous pouvons le voir sur la figure 2.7. Pour l'accélérer, Wolf a recours à une fonction d'amortissement.

*Accélération de la convergence : fonction d'amortissement*

La fonction d'amortissement a pour but de réduire les oscillations lors du calcul de l'énergie électrostatique par une fonction décroissant rapidement (typiquement une fonction exponentielle). Cette fonction constitue la seconde astuce de la sommation de Wolf. Il est possible de décomposer l'unité en deux fonctions erreurs dont l'une servira de fonction d'amortissement.

$$\operatorname{erfc}(\alpha r_{ij}) + \operatorname{erf}(\alpha r_{ij}) = 1 \quad (2.14)$$

où  $\operatorname{erf}$  est la fonction erreur et  $\operatorname{erfc}$  la fonction erreur complémentaire précédemment définie.

Sur la figure 2.7, nous pouvons réaliser l'impact de la neutralisation de charge et de la fonction d'amortissement sur la convergence de la sommation. Avec une sommation purement coulombienne, nous n'observons aucune convergence. Pire encore, le signe de l'énergie électrostatique ne peut même pas être évalué. La neutralisation de charge permet de se placer dans les conditions de convergence, tandis que la fonction d'amortissement accélère cette convergence.

La sommation de Wolf sous sa forme finale s'écrit :

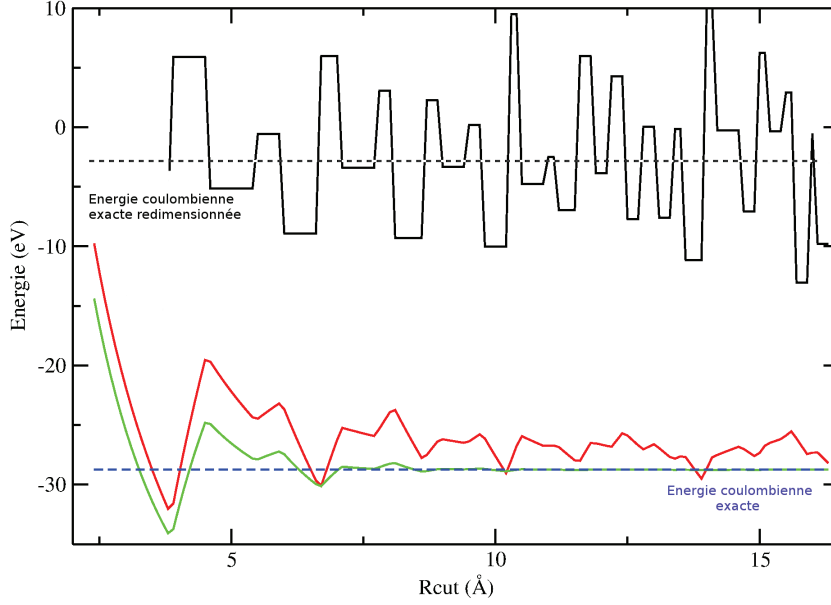


FIG. 2.7 – Énergie électrostatique des atomes d’uranium en fonction du rayon de coupure, de manière purement coulombienne (courbe noire, valeurs divisées par 10), calculée avec l’hypothèse de neutralisation de charge (courbe rouge) et avec l’hypothèse de neutralisation de charge + fonction d’amortissement (courbe verte).

$$\begin{aligned}
 E_{tot}^{Coulomb} \approx & \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{i < j \\ (r_{ij} < R_{cut})}} \left\{ q_i q_j \left( \frac{\text{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} - \frac{\text{erfc}(\alpha R_{cut})}{R_{cut}} \right) \right\} \\
 & - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{\text{erfc}(\alpha R_{cut})}{2R_{cut}} + \frac{\alpha}{\pi^{1/2}} \right) \sum_{i=1}^N q_i^2 \\
 & + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_j \frac{q_i q_j \text{erf}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}}
 \end{aligned} \tag{2.15}$$

Dans cette formulation, le dernier terme de l’équation 2.15 est assimilé à un terme de correction considéré petit vis-à-vis des deux autres et est donc négligé.

#### *Paramétrisation de la sommation de Wolf*

Sur le même principe que la sommation d’Ewald, la sommation de Wolf nécessite le paramétrage de deux valeurs : le rayon de coupure  $R_{cut}$  et  $\alpha$ . L’ajustement de ces paramètres se fait de la même manière. Nous discuterons plus en détail de l’importance du terme correctif et de la paramétrisation de la sommation de Wolf dans le chapitre 3.6 en faisant le lien entre sommation d’Ewald et de Wolf. Cette discussion constituera une partie importante de nos travaux.

La sommation de Wolf possède l’avantage de ne calculer l’énergie  $E_{tot}^{Coulomb}$  qu’avec des interactions de paires, à la différence de la sommation d’Ewald, ce qui permet de calculer l’énergie électrostatique par atome. Ce dernier point est très important puisqu’il permet d’évaluer très rapide-

ment la variation d'énergie électrostatique lorsque seulement quelques atomes changent de position dans le système. Cependant, les méthodes de simulation que nous utiliserons pour commencer cette étude nécessitent le calcul de l'énergie totale du système. De plus, comme nous le verrons, l'erreur de la sommation de Wolf est trop importante pour que cette sommation puisse être utilisée. Ainsi lorsque nous réaliserons des calculs de Dynamique Moléculaire et de relaxation qui nécessitent le calcul de l'énergie totale, nous aurons recours à la méthode d'Ewald. En revanche, la question se reposera pour l'étude par des approches Monte-Carlo.

## Potentiels interatomiques

Le besoin d'avoir une fonction qui peut être rapidement évaluée est lié au grand nombre d'interactions qui doivent être déterminées dans les systèmes que nous voulons modéliser. En plus du potentiel purement électrostatique dû aux charges localisées sur les atomes, le terme à deux corps se compose d'une partie d'interaction à courte distance (répulsion et dispersion). Pour modéliser ces interactions, nous utilisons des potentiels semi-empiriques.

Il existe une grande variété de formes de potentiels interatomiques dans la littérature ([87], [36] et [35]). Les travaux de Govers[84] et Geng[88] ont montré que le potentiel de Basak décrivait correctement les interactions et les grandeurs macroscopiques observées dans l' $\text{UO}_2$  notamment à haute température. Ce potentiel est également transférable à des structures éloignées de la forme fluorite parfaite ce qui est clairement le cas au vu des porosités que nous modélisons dans nos cellules. Le potentiel de Basak [12] repose sur les expressions analytiques de Buckingham-Hill (pour les interactions U-U, O-O et, en partie, les interactions U-O) et de Morse (pour la deuxième partie des interactions O-U) développées ci-dessous. Ainsi, l'énergie potentielle s'écrit sous la forme suivante :

$$E_{Pair} = E_{Coul} + E_{Buck} + E_{Morse} \quad (2.16)$$

### • *Modélisation des forces de Van Der Waals : Potentiel de Buckingham-Hill*

Les gaz rares sont un bon exemple de système présentant des interactions non purement ioniques. Tous les moments multipolaires d'un gaz rare sont nuls. Néanmoins, si nous étudions les interactions entre deux atomes d'argon nous verrions une variation de l'énergie potentielle avec la distance qui sépare ces deux atomes. Il existe donc bel et bien des interactions entre les atomes. Les déviations de comportement par rapport à un gaz parfait (sans interaction entre particules) font souvent référence aux forces de Van Der Waals. Pour modéliser et quantifier de telles interactions, nous utilisons le potentiel de Buckingham-Hill. Ce potentiel comprend deux termes : une fonction décrivant les interactions répulsives à courte portée, à laquelle est ajouté pour l'interaction O-O, un terme d'attraction de Van Der Waals en  $1/r^6$  :

$$E_{Buck}(r) = A \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) - \frac{C}{r^6} \quad (2.17)$$

Dans la forme analytique du potentiel de Buckingham-Hill, il existe une partie non physique à très courte portée induite par la présence du terme  $-\frac{C}{r^6}$ . A faible distance, le potentiel devient excessivement attractif pouvant amener le système à imploser. Pour ces petites distances (c'est à dire pour des distances inter-atomique inférieures à une valeur  $r_{born}$ ), le potentiel de Buckingham-Hill sera remplacé par un potentiel de forme Born-Mayer (cf. figure 2.8).

Interaction	Xe-O	Xe-U	Xe-Xe
$r_{born}$ (Å)	1.8	1.1	1.5

TAB. 2.1 – Valeurs de la distance  $r_{born}$  pour les interactions xénon-matrice.

$$E_{BornMayer}(r) = A \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) \quad (2.18)$$

Les paramètres de cette fonction seront calculés à partir des paramètres de la fonction Buckingham-Hill en imposant des conditions de continuité (fonction et dérivée de la fonction). Lors de nos simulations, nous attacherons une grande importance à ce que les distances caractéristiques du système à l'équilibre (distance entre atomes par exemple) soient supérieures à  $r_{born}$ . Les valeurs de ce paramètre pour les interactions xénon-matrice sont donnés dans le tableau 2.1.

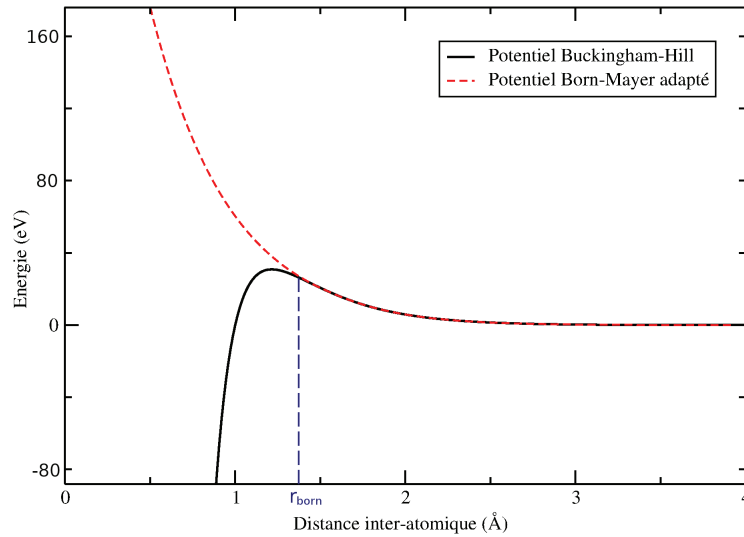


FIG. 2.8 – Exemple de potentiel Buckingham-Hill divergeant et du potentiel Born-Mayer ajusté au potentiel initial. Ici le rayon  $r_{born}$  est d'environ 1.4 Å.

• *Modélisation de liaisons covalentes : Potentiel de Morse*

La courbe d'énergie potentielle pour une liaison chimique standard peut être représentée analytiquement. De toutes les fonctions utilisées pour modéliser cette courbe, celle suggérée par Morse est particulièrement utile dans le cas des liaisons iono-covalentes. Ce potentiel est représenté sur la figure 2.9. Le potentiel de Morse est de la forme suivante :

$$E_{morse}(r) = D[1 - \exp(\beta(r^* - r))]^2 - 1 \quad (2.19)$$

où  $D$  est la profondeur du minimum de l'énergie potentielle (et donc la force de la liaison covalente),  $\beta$  décrit la courbure de ce potentiel et  $r^*$  est un paramètre décrivant la distance du

Paramètres	Paire O-O	Paire U-U	Paire U-O
A (eV)	1633.39	294.745	693.87
C (eV · Å <sup>6</sup> )	3.950	-	-
$\rho$ (Å <sup>-1</sup> )	0.327022	0.327022	0.327022
D (eV)	-	-	0.57745
$\beta$ (Å <sup>-1</sup> )	-	-	1.658
$r^*$ (Å)	-	-	2.369

TAB. 2.2 – Paramètres du potentiel de Basak.

minimum énergétique.

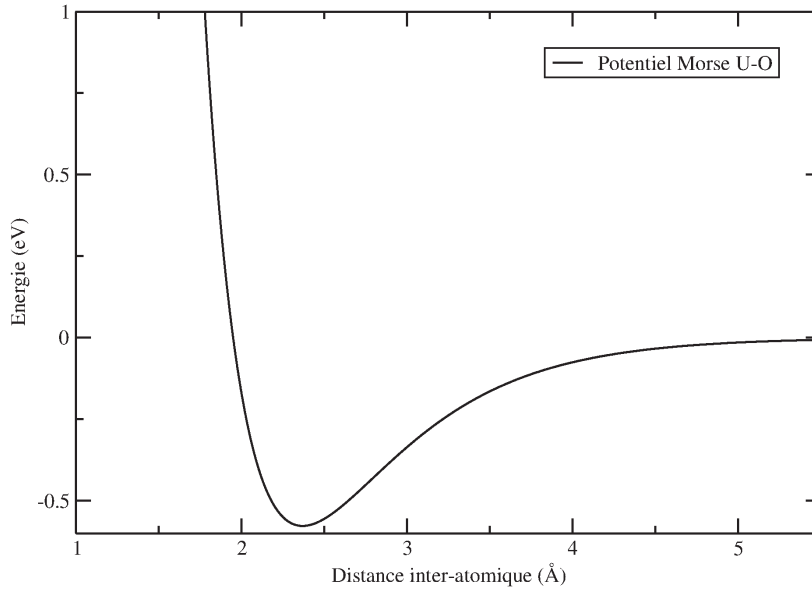


FIG. 2.9 – Potentiel de Morse utilisé pour reproduire les interactions covalentes entre les atomes d'uranium et d'oxygène.

Dans les cristaux semi-ioniques, le potentiel de Morse est utilisé en addition du potentiel de Buckingham-Hill ainsi que des interactions électrostatiques ce qui permet de modéliser une liaison de type iono-covalente.

• **Paramétrisation du potentiel Uranium-Oxygène : le potentiel de Basak**

Les paramètres des expressions analytiques précédentes ont été déterminés par Basak pour les interactions de paires d'atomes O-O, U-U et U-O (cf. tab. 2.2) :

Il est important d'avoir une estimation de l'erreur qui est faite en utilisant le potentiel de Basak. Le tableau 2.3 montre la comparaison des grandeurs physiques calculées dans la matrice UO<sub>2</sub> grâce au potentiel de Basak et déterminées expérimentalement.

• **Paramétrisation des potentiels xénon/matrice**

Pour les interactions xénon/matrice, nous utiliserons le potentiel de Grimes [35]. Ce potentiel utilise la forme Buckingham-Hill. Il a été testé et comparé par Jelea [90] avec deux autres potentiels

	Potentiel de Basak [12]	Valeurs expérimentales [89]
$C_{11}$ (Gpa)	408.1	389.3
$C_{12}$ (Gpa)	61.2	118.7
$C_{44}$ (Gpa)	59.5	59.7
K (Gpa)	176.9	204.0
paramètre de la maille (Å)	5.454	5.47

TAB. 2.3 – Comparaison de propriétés élastiques avec le potentiel de Basak et avec des données DFT ou expérimentales -  $C_{ij}$  : constantes élastiques ; K = Module de compressibilité hydrostatique.

Défauts	Grimes modifié	Geng	Jackson	Valeur <i>ab initio</i> [91, 92, 93, 94]
Interstitiel	17.1	22.8	20.3	9.71-12.01
Lacune d'uranium	5.8	5.8	7.0	1.95-5.77
Lacune d'oxygène	13.4	19.6	17.0	7.53-9.14
Bilacune UO	4.8	5.3	6.1	1.55
Trilacune UO <sub>2</sub> (I)	4.9	5.0	5.9	5.39
Trilacune UO <sub>2</sub> (II)	4.3	4.9	5.6	5.16
Trilacune UO <sub>2</sub> (III)	3.7	4.8	5.2	0.18-5.15

TAB. 2.4 – Comparaison entre les énergies d'incorporation du xénon dans différents sites de la matrice UO<sub>2</sub>.

largement utilisés, le potentiel de Geng [88] et le potentiel de "Jackson 2" [84]. L'énergie d'incorporation du xénon dans différents sites de la matrice UO<sub>2</sub> a été considérée comme le critère pour comparer ces potentiels, des résultats issus d'approches DFT servant de référence. Le potentiel de Grimes donne une meilleure évaluation des énergies d'incorporation du Xe que les autres potentiels (cf. tab. 2.4).

Pour les interactions xénon/xénon deux potentiels (Brearley [95] et Tang [96]), eux aussi de forme Buckingham-Hill, ont également été testés par Jelea [90] sur le calcul de certaines propriétés physiques comme la pression en fonction de la densité. Le potentiel de Brearley semble donner de meilleurs résultats et ce, même à haute densité [97]. C'est donc sur ce potentiel que notre choix s'est porté. Les paramètres de ce potentiel ainsi que ceux du potentiel de Grimes sont disponibles dans le tableau 2.5.

Paramètres	Paire Xe-O	Paire Xe-U	Paire Xe-Xe
A (eV)	598.0	6139.16	4934.103
C (eV · Å <sup>6</sup> )	71.84	108.38	297.5
$\rho$ (Å <sup>-1</sup> )	0.34	0.4257	0.356

TAB. 2.5 – Paramètres des potentiels xénon/matrice et xénon/xénon.

### 2.3.3 Evaluation du terme de l'entropie vibrationnelle par la dynamique des réseaux cristallins

L'utilisation de potentiels interatomiques permet d'évaluer l'énergie interne du système. Dans le cas d'un système où la position des atomes ne varie qu'autour de l'équilibre (pas de phénomène de

diffusion), la partie entropique de l'énergie totale est due aux vibrations présentes dans le matériau. Ce terme peut donc être obtenu par une analyse des modes propres de vibration du système.

Un rappel complet sur les ondes élastiques dans un milieu cristallin et sur la notion de phonon est donné en annexe. A partir des relations de dispersion  $\omega(k)$ , on obtient une "densité" de phonons vibrants à la pulsation  $\omega$  en sommant tous les modes propres  $\omega$  apparaissant pour chaque vecteur d'onde  $k$ . Cette densité d'états (ou DOS : density of state) sera noté par la suite  $n(\omega)$ .

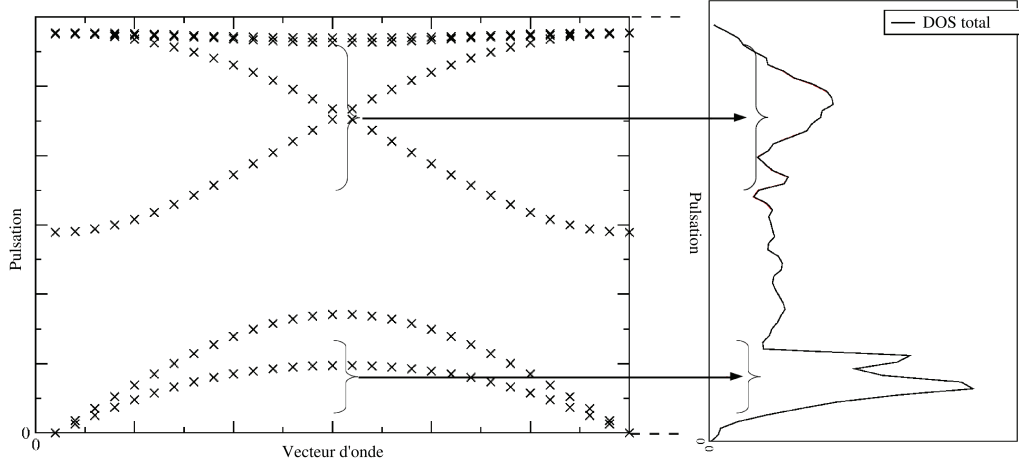


FIG. 2.10 – Schéma de la sommation des modes de vibration qui aboutit à la création de la densité d'états.

L'entropie de vibration  $S$  est obtenue à partir de la densité d'états de phonons  $n(\omega)$  [98] :

$$S = k_B \int_0^{\omega_{max}} \left[ \frac{h\omega}{2k_B T} \coth \left( \frac{h\omega}{2k_B T} \right) - \ln \left( 2 \sin \left( \frac{h\omega}{2k_B T} \right) \right) \right] n(\omega) d\omega \quad (2.20)$$

### 2.3.4 Relaxation et équilibre thermodynamique

Un aspect important de la modélisation à l'échelle atomique est la caractérisation de la surface d'énergie potentielle ou espace des phases. Cette surface qui représente l'énergie interne d'un système en fonction de la configuration des atomes (positions et vitesses) est extrêmement complexe puisqu'elle est dans le cas général de dimension  $6N$  pour un système à  $N$  atomes. Pour accéder aux grandeurs physiques macroscopiques caractéristiques de ces systèmes, il est nécessaire de les laisser relaxer vers leur état d'équilibre thermodynamique. Plusieurs types de méthode existent pour explorer l'espace des phases.

Les premières sont les méthodes "locales" qui permettent d'obtenir le minimum le plus proche de la configuration de départ. Ces méthodes sont utilisées pour des systèmes à température nulle. En effet en l'absence de fluctuation thermique, la configuration pertinente à étudier pour le calcul de propriétés est le minimum de la surface d'énergie potentielle.

Les méthodes "globales" permettent de tenir compte de l'agitation thermique des atomes liée à la présence d'une température non nulle ce qui permet au système de passer des barrières de potentiel et ainsi d'explorer plus largement l'espace des phases. Ces méthodes donnent accès à une exploration thermostatistique des configurations prises par le système en température et d'évaluer des grandeurs thermodynamiques moyennes. Elles permettent également de trouver un minimum

d'énergie plus global en autorisant le système à passer des barrières de potentiel et ainsi à explorer plus largement l'espace des phases.

Deux familles de méthodes globales sont principalement utilisées : les méthodes de Monte-Carlo, également employées dans d'autres domaines de la physique ou des sciences, où l'on tire au sort des configurations et où l'on retient les configurations pertinentes, c'est à dire les plus probables ; et la Dynamique Moléculaire qui permet de simuler l'évolution du système dans le temps et de lui faire explorer les zones de l'espace des phases autour de la configuration de départ. Ces méthodes vont maintenant être détaillées.

### 2.3.4.1 Méthodes de minimisation d'énergie directe

L'énergie potentielle peut, en tout point, être développée en série de Taylor [99] :

$$E_{pot}(r + \delta r) = E_{pot}(r) + \frac{\delta E_{pot}}{\delta r} \delta r + \frac{1}{2!} \frac{\delta^2 E_{pot}}{\delta r^2} (\delta r^2) + \dots \quad (2.21)$$

où  $r$  correspond à la position des atomes et  $\delta r$  une variation de la position  $r$ .

Différents algorithmes peuvent être utilisés pour réaliser la minimisation d'énergie. Le choix entre ces algorithmes est fait par rapport à la taille du système, la capacité de mémoire du calculateur et à la distance estimée du système à la position d'équilibre.

#### Procédure de Newton-Raphson

En utilisant l'équation précédente au deuxième ordre, la dérivée de l'énergie potentielle du système  $E'_{pot}(r)$  peut s'écrire comme suit :

$$E'_{pot}(r + \delta r) = E'_{pot}(r) + \delta r E''_{pot}(r) \quad (2.22)$$

Au point d'énergie minimum  $r_0 = r + \delta r : E'_{pot}(r_0) = 0$

Donc :

$$E'_{pot}(r_0) = E'_{pot}(r) + (r_0 - r) E''_{pot}(r) = 0 \quad (2.23)$$

Au final :

$$r_0 = r - \frac{E'_{pot}(r)}{E''_{pot}(r)} \quad (2.24)$$

Si on a  $N$  dimensions, la matrice correspondant à  $E''_{pot}(r)$  est la matrice Hessienne  $H$  de dimension  $N^2$ , le vecteur correspondant à  $E'_{pot}(r)$  est le vecteur gradient  $\vec{g}$  de dimension  $N$  et l'équation précédente devient :

$$\vec{\delta r} = -H^{-1} \vec{g}$$

Si le potentiel était purement harmonique, le minimum serait obtenu en un seul pas. Cette hypothèse harmonique est une bonne approximation proche du minimum, sinon la procédure est répétée jusqu'à convergence. La plus grande consommation en temps de calcul d'un pas provient de l'inversion de la matrice Hessienne. La construction et l'inversion de la matrice hessienne proscrivent l'utilisation de cette méthode pour les gros systèmes (plus de 3000 atomes avec notre environnement de calcul).



### Méthode du gradient conjugué

L'objectif de cette méthode est de minimiser l'énergie, en tenant compte des informations des pas précédents. On cherche à minimiser la fonction  $E_{pot}(\vec{r})$  où  $\vec{r}$  est un vecteur à  $N$  composantes. On suppose que l'on connaît le vecteur  $\vec{\text{grad}}E_{pot}$  en tout point  $\vec{r}$ .

Une méthode simple de minimisation consiste à choisir un point de départ  $\vec{r}_0$ , on définit une direction  $\vec{E}_{pot,0} = -\vec{\text{grad}}E_{pot}(\vec{r}_0)$  et une unité  $l$  que l'on peut estimer à partir d'une connaissance *a priori* du problème. On construit alors le point  $\vec{r}_1 = \vec{r}_0 - l\vec{\text{grad}}E_{pot}(\vec{r}_0)$ . Les points  $\vec{r}_0$  et  $\vec{r}_1$  constituent les points avec lesquels la méthode est amorcée. La méthode du gradient conjugué va alors déplacer le système à partir du point  $\vec{r}_1$  jusqu'à un point  $\vec{r}_2$  dans une direction  $\vec{E}_{pot,1}$  obtenue en conjuguant  $\vec{\text{grad}}E_{pot}(\vec{r}_1)$  et  $\vec{E}_{pot,0}$  (cf. figure 2.11).

$$\vec{E}_{pot,1} = -\vec{\text{grad}}E_{pot}(\vec{r}_1) + \gamma_1 \vec{E}_{pot,0} \quad (2.25)$$

où  $\gamma_1$  est un scalaire donné par :

$$\gamma_1 = \frac{\vec{\text{grad}}E_{pot}(\vec{r}_1) \cdot \vec{\text{grad}}E_{pot}(\vec{r}_0)}{\vec{\text{grad}}E_{pot}(\vec{r}_0) \cdot \vec{\text{grad}}E_{pot}(\vec{r}_0)} \quad (2.26)$$

On calcule ce point  $\vec{r}_2$  que l'on prend alors comme point de départ pour une nouvelle intégration.

La méthode consiste à effectuer plusieurs itérations jusqu'à ce que soit la distance entre deux itérations successives, soit la norme du gradient, descendent au-dessous d'un seuil fixé.

L'avantage de la méthode du gradient conjugué est qu'elle peut s'affranchir de l'inversion et du calcul de la matrice Hessienne, ce qui rend possible l'étude de grand système. Cependant près du minimum, ses performances décroissent. En opposition la procédure de Newton-Raphson est efficace proche de l'équilibre, mais est plus coûteuse en mémoire.

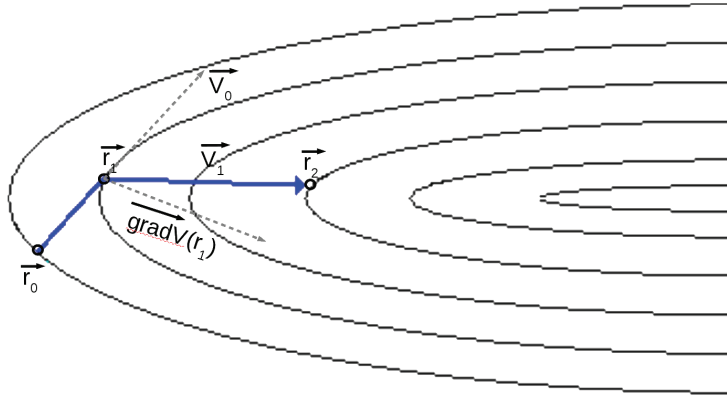


FIG. 2.11 – Schéma de la procédure du gradient conjugué.

Dans ce travail, l'ensemble des relaxations de cellules 6x6x6 a été réalisé par la méthode de Newton Raphson. La méthode du gradient conjugué a permis la simulation d'une cellule 10x10x10 (10 mailles par 10 mailles par 10 mailles).

Il est à préciser que le minimum trouvé est un minimum local puisque ces méthodes suivent la pente d'énergie potentielle et que par conséquent il est nécessaire de s'assurer que les systèmes que nous étudions sont proches de l'équilibre.

Il existe une autre méthode de recherche de minimum énergétique appelée Dynamique Moléculaire trempée qui sera développée par la suite.

### 2.3.4.2 Relaxation de la cellule en température

#### Evaluation de grandeurs physiques d'un sous-ensemble microscopique, hypothèse d'ergodicité

L'équilibre thermodynamique d'un système peut être décrit par ses propriétés macroscopiques, (propriétés mécaniques, thermiques etc...). Les valeurs que peuvent prendre ces propriétés sont stables et mesurables. Expérimentalement les grandeurs macroscopiques mesurées correspondent à une valeur moyennée dans le temps au cours de l'expérience.

Dans cette étude, nous avons décidé de diviser ce système en sous-systèmes microscopiques et de nous pencher sur un de ces sous-systèmes. A cause de la température, les particules (dans notre cas des atomes) qui constituent le sous-ensemble microscopique considéré sont en mouvement incessant. Cette agitation thermique est à l'origine des fluctuations instantanées des grandeurs physiques de ce sous-ensemble. Les propriétés thermodynamiques d'un sous-système microscopique sont directement liées aux états accessibles du système et à leur probabilité de réalisation. On peut exprimer la valeur moyenne  $\langle A \rangle$  d'une grandeur physique  $A$  comme suit

$$\langle A \rangle = \sum_i A_i * p_i \quad (2.27)$$

Avec  $A_i$  la valeur de  $A$  lorsque le micro-système est dans l'état  $i$  et  $p_i$  la probabilité que cet état apparaisse et :  $\sum_{\text{états } i} p_i = 1$

Cela signifie que pour évaluer les grandeurs physiques d'un système microscopique, il est nécessaire de moyenniser ces valeurs sur un grand nombre de configurations. Pour cela la relaxation en température est un outil tout à fait adapté. Elle permet l'exploration de l'espace des phases et ainsi la connaissance, de manière statistique, des états visités par le système au cours de la relaxation rend possible l'évaluation d'une moyenne temporelle des grandeurs physiques. La moyenne des propriétés physiques des sous-ensembles qui constituent le système macroscopique, à un instant donné, équivaut aux propriétés macroscopiques observées dans le système initial. Une question se pose alors : y a-t-il un lien entre la moyenne temporelle d'un système microscopique et la moyenne d'ensemble des sous-systèmes microscopiques.

Le principe d'ergodicité nous dit que la valeur d'une grandeur physique moyennée sur l'ensemble des configurations que peut prendre le sous-système microscopique au cours du temps (états microscopiques) est égale à la moyenne sur les sous-ensembles qui constituent le système macroscopique. Ce principe de base de la physique statistique permet de relier les propriétés stables macroscopiques du système aux propriétés dynamiques qui le caractérisent à l'échelle microscopique.

Afin de définir les états microscopiques du système, on introduit la notion d'ensemble thermodynamique. Un ensemble thermodynamique se définit comme l'ensemble de tous les états microscopiques d'un système compatibles avec les contraintes thermodynamiques imposées au système. Ces contraintes recréent les conditions dans lesquelles évolue le système. Il existe autant d'ensembles thermodynamiques, que de couples de contraintes. Les ensembles utilisés lors de nos travaux sont : l'ensemble canonique ( $NVT$ ), l'ensemble isobare-isotherme ( $NPT$ ) et l'ensemble grand-canonique ( $\mu VT$ ).

Ces quatre ensembles vont maintenant être brièvement décrits ainsi que le potentiel thermody-

namique qui permet par la recherche de son minimum de trouver l'équilibre thermodynamique du système. Puis nous nous intéresserons aux méthodes de Dynamique Moléculaire et de Monte-Carlo.

- **Ensemble micro-canonique (NVE)**

L'ensemble microcanonique est représentatif d'un système isolé de l'extérieur. En effet, les contraintes extérieures caractérisant cet ensemble sont l'énergie interne, le nombre de particules  $N$  et le volume  $V$  du système constants. L'énergie du système étant constante, pour trouver l'équilibre thermodynamique du système la grandeur à minimiser est l'entropie  $S$ .

- **Ensemble canonique (NVT)**

L'ensemble canonique est l'ensemble thermodynamique associé à un système dont le volume  $V$ , le nombre de particule  $N$  et la température  $T$  sont fixés. Le système est en contact avec un thermostat dont le rôle est de fournir ou de prendre de l'énergie au système sous forme de chaleur pour maintenir sa température constante. Dans cet ensemble le potentiel thermodynamique pertinent à minimiser est l'énergie libre  $F$  définie de la manière suivante :

$$F = U - TS \quad (2.28)$$

- **Ensemble isobare-isotherme (NPT)**

L'ensemble isobare-isotherme ( $NPT$ ) est largement utilisé car il correspond à une grande majorité de situations expérimentales pour lesquelles la pression  $P$  et la température sont imposées au système étudié. Sur le même principe que l'ensemble canonique, le système est en contact avec un thermostat avec cette fois-ci également un barostat qui permet de garder la pression constante en permettant au système de faire varier son volume. Le potentiel thermodynamique pertinent est l'enthalpie libre  $G$  défini par :

$$G = U + PV - TS \quad (2.29)$$

- **Ensemble grand-canonique ( $\mu VT$ )**

Un système dans l'ensemble grand-canonique est en contact avec un réservoir avec lequel il échange non seulement de l'énergie (chaleur) mais aussi des particules. Les particules de ce réservoir sont à potentiel chimique  $\mu$  constant. Cet état énergétique va jouer un rôle sur la probabilité qu'à le système pour échanger des particules. La température et le volume du système sont également constants. Cet ensemble nous sera d'une grande utilité pour déterminer la quantité de gaz avec laquelle nous remplirons les bulles à l'équilibre thermodynamique.

Les méthodes de Dynamique Moléculaire et de Monte-Carlo qui permettent l'exploration de l'espace des phases vont être maintenant détaillées.

## Dynamique Moléculaire

La Dynamique Moléculaire est une technique de simulation qui permet de décrire un système de  $N$  particules en interaction et de suivre leur évolution au cours du temps positions  $\vec{r}_i$  et vitesses  $\vec{v}_i$  des particules, dans notre cas des atomes  $i$ , dans différents ensembles thermodynamiques. La Dynamique Moléculaire permet donc à partir d'une configuration de départ de décrire l'évolution du système dans l'espace des phases. A l'inverse d'une minimisation d'énergie, où l'on cherche la configuration la plus stable du système, la Dynamique Moléculaire explore de nombreuses configurations qui rendent compte statistiquement des grandeurs physiques liées à l'ensemble thermodynamique dans lequel nous nous plaçons. Ainsi, chaque atome du système se déplace dans le champ de force créé par les autres atomes.

En pratique, cette méthode consiste dans un premier temps à décrire la trajectoire des atomes en résolvant les équations du mouvement à partir de la relation fondamentale de la dynamique en mécanique Newtonienne :

$$\vec{F}_i = \sum_{j \neq i}^N \vec{f}_{ij} = m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} \quad (2.30)$$

où  $\sum_{j \neq i}^N \vec{f}_{ij}$  exprime la somme des forces s'exerçant sur l'atome  $i$  et  $m_i$  sa masse. Il est nécessaire d'intégrer ces équations pour connaître la position et la vitesse de tous les atomes  $i$  au cours du temps.

Les algorithmes d'intégration des équations du mouvement utilisent la méthode des différences finies, où la variation infinitésimale 'dt' du temps est remplacée par une variation finie ' $\Delta t$ '. Connaissant pour chaque particule sa position  $r_i(t)$  et ses dérivées d'ordre 1 et 2 (la vitesse  $\vec{v}_i$  et l'accélération  $\vec{a}_i$ ) à un instant  $t$ , le schéma d'intégration permet de connaître leurs valeurs à un instant ultérieur  $t + \Delta t$ . Il existe plusieurs variantes de la méthode des différences finies, l'une des plus utilisées étant l'algorithme de "Velocity Verlet" basé sur le développement en série de Taylor de la fonction  $r_i(t)$  :

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}_i(t)\Delta t^2 + \dots \quad (2.31)$$

La force agissant sur la particule 'i' à l'instant  $t + \Delta t$ , est donnée par le gradient de l'énergie potentielle :

$$F_i(t + \Delta t) = -\frac{\delta E_{pot}}{\delta r_i} \quad (2.32)$$

En connaissant la force, on peut calculer l'accélération  $\vec{a}_i(t + \delta t)$  de la particule et donc sa vitesse :

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{[\vec{a}_i(t) + \vec{a}_i(t + \Delta t)]}{2}\Delta t \quad (2.33)$$

La simulation est amorcée par le choix des valeurs initiales :  $\vec{r}_i(0), \vec{v}_i(0)$ .

L'algorithme présenté ci-dessus repose sur le principe de la conservation de l'énergie du système, l'énergie totale du système  $E_{tot} = E_{cin} + E_{pot}$  doit donc rester constante. Par contre, l'énergie cinétique  $E_{cin}$  ou l'énergie potentielle  $E_{pot}$  peuvent varier. L'ensemble statistique naturel de la Dynamique Moléculaire est donc l'ensemble micro-canonique dans lequel l'énergie du système est constante.

La Dynamique Moléculaire présente de nombreux intérêts. Comme nous l'avons vu, l'exploration des différentes configurations permet de remonter aux valeurs moyennes des grandeurs physiques macroscopiques. En explorant l'espace des phases, la Dynamique Moléculaire permet de relaxer le système et de trouver un minimum d'énergie global (comme nous le verrons un peu plus loin). Enfin, la Dynamique Moléculaire permet de connaître l'évolution temporelle du système d'un point de l'espace des phases à un autre et donc d'observer les mécanismes de certains phénomènes physiques et d'évaluer des propriétés dynamiques. C'est le cas pour les phénomènes de diffusion ou pour la conductivité thermique.

#### • *Les thermostats dans la Dynamique Moléculaire*

De nombreuses expériences se font à température constante grâce au couplage thermique du système physique avec un thermostat, capable d'absorber l'excès d'énergie ou bien de fournir de

l'énergie au système physique suivant le cas. Dans les calculs simulant des expériences à température constante (Dynamique Moléculaire dans l'ensemble  $NVT$ ,  $NPT$  ou  $\mu VT$ ), le thermostat est représenté par différents modèles mathématiques reproduisant des conditions réelles. Concrètement le contrôle de la température s'effectue en agissant sur l'impulsion  $\vec{p}_i$  des atomes. Pour les ensembles où la température est constante, il existe trois principaux moyens de contrôler la température du système : *i*) en appliquant une contrainte ; *ii*) en effectuant un couplage stochastique avec un bain de température ; *iii*) en agissant sur les équations du mouvement.

Dans le premier cas, le but est de rendre l'énergie cinétique constante en réajustant les vitesses par rapport à une température de référence (thermostat de Berendsen par exemple). Les vitesses sont multipliées par un facteur  $\lambda$  qui dépend de la température  $T(t)$  à l'instant  $t$  et de la température imposée au système  $T_0$  de la manière suivante :

$$\lambda = \sqrt{T_0/T(t)} \quad (2.34)$$

Ce sont les méthodes isocinétiques qui conduisent généralement à des équations de mouvement non réversibles et dont le problème récurrent est que l'ensemble canonique n'est pas exactement reproduit. Ce thermostat est généralement convenable lorsque l'on souhaite obtenir une relaxation et trouver un minimum d'énergie.

Dans le second cas, nous pouvons citer, par exemple, le thermostat d'Andersen où le couplage avec le bain thermique est représenté par des forces stochastiques impulsives agissant occasionnellement sur des particules aléatoirement choisies avec une probabilité :

$$P = \exp(\nu t) \quad (2.35)$$

où  $\nu$  est la fréquence à laquelle le système est couplé au bain thermique.

Ces dernières se voient attribuer une vitesse dont la valeur est déterminée à partir d'une distribution de Maxwell-Boltzmann correspondant à la température désirée. Cette distribution est observée à l'équilibre thermodynamique. Ce thermostat génère une distribution canonique donnant de bons résultats pour les propriétés indépendantes du temps. Cependant, les forces stochastiques détruisent la dynamique de la simulation. De ce fait, l'utilisation de ce thermostat est risquée pour la détermination de propriétés dynamiques.

Dans le troisième cas, les équations du mouvement sont modifiées en introduisant un degré de liberté  $s$  supplémentaire représentatif du bain thermique avec lequel le système est couplé. Ici aussi, un réservoir de chaleur contrôle la température du système avec lequel il interagit. La température fluctue autour d'une valeur de référence. L'échange de température s'effectue par le biais d'un transfert d'énergie cinétique au moyen d'un coefficient de friction  $\xi$  qui définit de quelle façon le bain thermique interagit avec le système. Les nouvelles impulsions "renormalisées" s'obtiennent de cette manière :

$$\frac{\partial \vec{p}_i}{\partial t} = \vec{F}_i - \xi \vec{p}_i \quad (2.36)$$

Le coefficient de friction  $\xi$  et  $s$  sont recalculés à chaque fois que le thermostat intervient pour réévaluer la température du système.

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = \frac{1}{M_s} \left( \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{m_i} - g k_B T \right) \quad (2.37)$$

$$\frac{\partial \ln(s)}{\partial t} = \xi \quad (2.38)$$

où  $M_s$  est la masse fictive de la variable  $s$  qui détermine la fréquence à laquelle le thermostat échange de la chaleur avec le système,  $g = 3N + 1$  est le nombre de degrés de liberté du système et  $\sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{m_i}$  correspond à la température instantanée du système.

Ces relations constituent le thermostat de Nosé-Hoover. Un paramètre important du thermostat est la masse fictive  $M_s$ . En effet une petite valeur de la masse effective entraîne une petite inertie du bain thermique, c'est à dire des fluctuations de température rapides, et peut dans certains cas nécessiter une diminution du pas de temps. Au contraire, une grande valeur de la masse effective correspond à une grande inertie du bain thermique et entraîne des fluctuations de température lentes. La valeur optimale s'obtient quand la fréquence d'échange de chaleur est en résonance avec la fréquence propre du système, soit pour :  $M_s \approx \frac{gk_B T}{\omega^2}$ .

La Dynamique Moléculaire peut également être utilisée pour plonger le système dans un minimum d'énergie potentielle local. Le principe est d'atténuer les oscillations du système autour d'un minimum lorsque celui-ci, après avoir passé par le minimum, remonte la courbe d'énergie potentielle. Pour cela, les vitesses sont annulées lorsque le vecteur force est de signe contraire au vecteur potentiel. On parle alors de Dynamique Moléculaire Trepée.

## Monte-Carlo

Toute méthode qui calcule une valeur numérique par des procédés aléatoires (technique probabiliste) est appelée Monte-Carlo. En simulation numérique, la méthode de Monte-Carlo est l'outil de base pour décrire les ensembles statistiques canonique (NVT) et grand canonique ( $\mu, V, T$ ). Elle présente l'avantage d'aborder les différents états accessibles du système physique en explorant les états selon leur probabilité d'apparition et ce de manière aléatoire.

Le fait de visiter des états de façon aléatoire permet d'avoir une meilleure représentation d'un milieu, en l'occurrence l'espace des phases, qu'avec un "échantillonnage" pré-défini. Ce caractère aléatoire des états visités est très important, il constitue le fondement de la méthode Monte-Carlo. Il est possible de s'en convaincre grâce à un exemple très simple de Monte-Carlo.

### • Calcul de la valeur $\pi$ par Monte-Carlo et efficacité de convergence du calcul

Considérons un carré dans lequel est inscrit un cercle de centre  $O$ . On peut évaluer la valeur de  $\pi$  en connaissant le rapport de la surface du cercle  $S_{cercle}$  sur la surface du carré  $S_{carré}$  :

$$\frac{S_{cercle}}{S_{carré}} = \frac{\pi}{4} \quad (2.39)$$

Par un échantillonnage de points à l'intérieur du carré, il est possible de déterminer la valeur de ces surfaces. Deux échantillonnages peuvent être considérés. Un échantillonnage "défini" qui consiste à quadriller la surface plus ou moins finement, ou bien en tirant aléatoirement les coordonnées de points dans le carré (fig 2.12). Les points ainsi générés sont considérés comme étant à l'intérieur du cercle si leur distance au centre du cercle est plus petite que 1. L'équation 2.39 devient alors :

$$\frac{Np_{cercle}}{Np_{tot}} = \frac{\pi}{4} \quad (2.40)$$

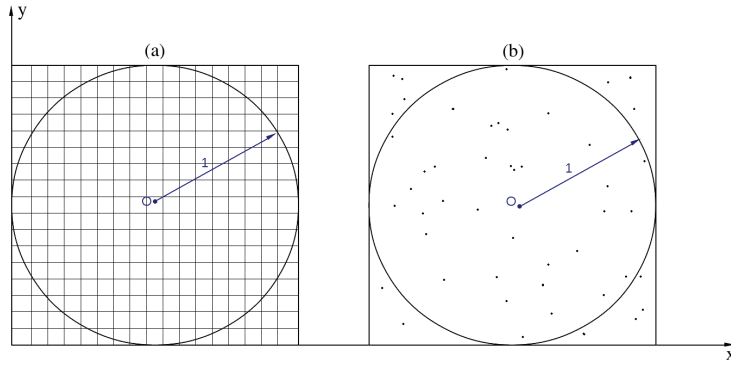


FIG. 2.12 – Représentation des diverses manières d'échantillonner la surface du carré.

où  $Np_{cercle}$  est le nombre de point à l'intérieur du cercle et  $Np_{tot}$  le nombre total de points générés. Nous pouvons donc comparer ces méthodes d'échantillonnage en nous intéressant à la valeur du nombre  $\pi$  obtenue en fonction du nombre de points générés (fig 2.13).

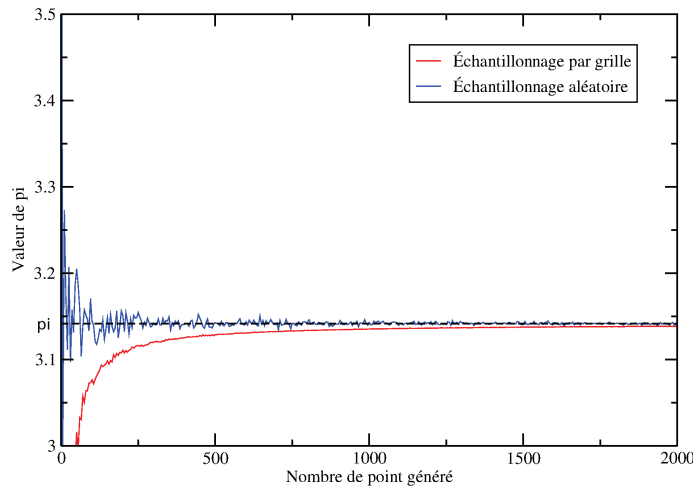


FIG. 2.13 – Comparaison du calcul de la valeur du nombre  $\pi$  par la méthode Monte-Carlo et par échantillonnage défini.

La valeur de la quantité désirée converge bien plus rapidement lorsque l'échantillonnage se fait de manière aléatoire. Ceci traduit l'efficacité du Monte-Carlo à calculer des valeurs moyennes, ou à représenter un ensemble. Si l'ensemble des états est suffisamment bien décrit (bonne statistique, échantillonnage suffisant, ...), elle restituera les propriétés thermodynamiques des systèmes comme les transitions de phases, les phénomènes d'adsorption ...

Dans des cas plus complexes (par exemple un système microscopique défini par un ensemble d'états pondérés par une probabilité d'apparition), si l'échantillonnage est purement aléatoire, un nombre certain de points de faible poids statistique interviendront augmentant ainsi le nombre de point nécessaire pour avoir un bonne statistique. Il peut donc être intéressant de n'échantillonner un système que sur des zones ayant une probabilité élevée d'apparition, c'est à dire des configurations de basse énergie. En effet la probabilité  $pi$  d'occurrence d'un événement est directement proportionnelle

à son énergie  $E_i$  :

$$p_i \propto e^{-\beta E_i} \quad (2.41)$$

Tout l'enjeu va être d'établir une représentation de l'ensemble des états du système suivant leur probabilité d'apparaître. Un des moyens de le faire est de générer un ensemble de configuration lié à un ensemble d'états à partir d'une chaîne de Markov qui repose sur le principe de la marche aléatoire.

$N$  particules sont choisies créant une configuration de départ dans la boîte de simulation. Une séquence de configurations est alors générée aléatoirement par l'introduction d'un événement. Cet événement est choisi pour recréer un mécanisme ou un phénomène voulu. A chaque "pas" Monte-Carlo correspond une nouvelle configuration déterminée par un événement. Les pas sont décorrélés les uns des autres et ne dépendent que du pas précédant. En effet toutes les configurations obtenues ne sont pas acceptées ; l'acceptation ou le refus d'une configuration est déterminé au moyen d'un calcul de densité de probabilité lié à un ensemble thermodynamique particulier et à l'énergie de ces configurations.

• **Monte Carlo dans l'ensemble canonique : algorithme de Métropolis**

La procédure d'un Monte-Carlo dans l'ensemble canonique tel que nous l'utiliserons est la suivante : après avoir exécuté un événement aléatoire faisant passer le système d'un état  $i$  à un état  $j$ , il faut décider si l'événement est accepté ou non. La méthode de Métropolis indique comment ce test doit être réalisé. Notons  $\rho_i$  et  $\rho_j$ , les probabilités d'être respectivement dans l'état  $i$  et  $j$  et  $P_{ij}$  la probabilité d'acceptation. Il suffit de calculer la différence d'énergie  $\Delta E = E_j - E_i$  du système entre son nouvel état  $j$  et son ancien état  $i$ . Si  $\Delta E \leq 0$ , c'est-à-dire si le nouvel état permet de faire baisser l'énergie du système le rapprochant un peu plus de son état d'équilibre, alors  $P_{ij} = 1$  et on accepte toujours la proposition. Si  $\Delta E > 0$ , alors  $\rho_j < \rho_i$  et la tentative est acceptée avec la probabilité :

$$P_{ij} = \frac{\rho_j}{\rho_i} = e^{-\beta(E_j - E_i)} \quad (2.42)$$

où  $\beta = \frac{1}{kT}$ . On tire alors un nombre aléatoire  $\eta$  compris entre 0 et 1. Il suffit d'accepter la proposition si  $\eta \leq P_{ij}$  et de la refuser sinon.

Ce procédé est schématisé sur la figure 2.14. Cet ensemble est utilisé pour générer une moyenne statistique correcte de grandeurs physiques du système en explorant aléatoirement des points de l'espace de phases ainsi que pour relaxer le système. Un exemple type d'événements adaptés à cette relaxation est le déplacement d'atomes près de leur position initiale.

• **Monte Carlo dans l'ensemble Grand Canonique**

Nous venons de présenter la méthode Monte-Carlo dans l'ensemble canonique. Cet ensemble n'est pas adapté à la simulation des phénomènes d'adsorption, ou de remplissage puisque les échanges de particules avec un réservoir ne sont pas autorisés. L'algorithme de Metropolis peut être étendu à l'ensemble grand canonique en le modifiant pour engendrer des états qui conduisent à des fluctuations de l'énergie et du nombre de particule. Deux nouvelles étapes sont ajoutées pour engendrer des états du système avec des nombres d'atomes différents. A chaque pas de simulation et de manière aléatoire, un déplacement d'atome est tenté (pas canonique) ou bien la création d'un atome ou la destruction d'un atome déjà existant. Supposons une proposition de passage d'un état  $i$  à  $N$  particules à un état  $j$  à  $N + 1$  particules correspondant à une variation de l'énergie  $E_j - E_i$  du système. La probabilité d'accepter la nouvelle configuration est [99] :



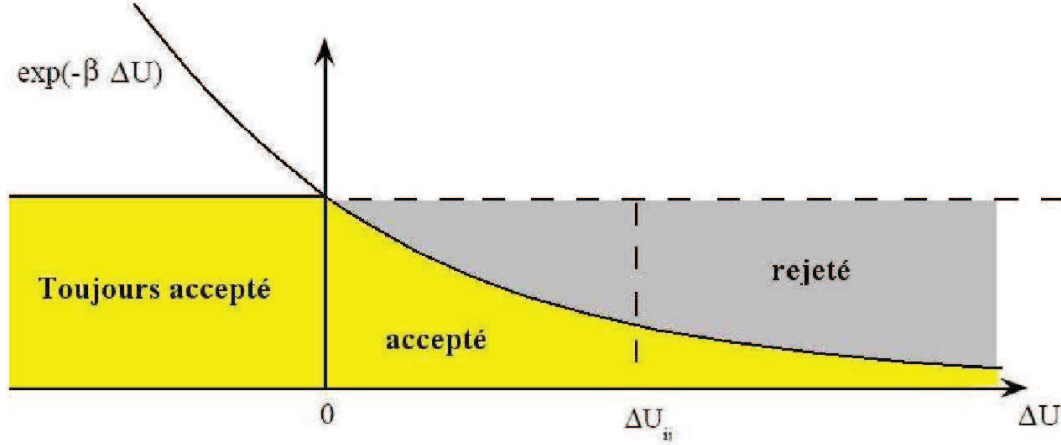


FIG. 2.14 – Principe du test de Métropolis pour une simulation Monte-Carlo.

$$P_{ij} = \frac{V}{\Lambda^3(N+1)} e^{-\beta[\mu+(E_j-E_i)]} \quad (2.43)$$

avec :

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi k_B T m}} \quad (2.44)$$

où  $\Lambda$  est la longueur d'onde thermique de De Broglie de la particule considérée. L'acceptation de la création de particule ainsi proposée se fait de la même manière que celle d'un pas canonique. On remarque que  $P_{i,j}$  dépend à la fois de la variation d'énergie et du potentiel chimique.

De manière analogue la probabilité de détruire une particule existante s'écrit :

$$P_{ij} = \frac{\Lambda^3 N}{V} e^{-\beta[(E_j-E_i)-\mu]} \quad (2.45)$$

Dans le cas du remplissage de bulles par du xénon, la méthode Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique permet de déterminer les courbes isothermes de remplissage en reportant directement le nombre moyen d'atomes présents dans la bulle en fonction du potentiel chimique. L'équilibre thermodynamique est atteint lorsque le nombre de particules créées est égal au nombre de particules détruites. Une fois cet équilibre atteint, il est possible de réaliser des moyennes statistiques de propriétés.

### 2.3.4.3 Recherche de minimum dans l'espace des phases.

Comme nous venons de le voir les méthode de relaxation permettent une évaluation statistique de grandeurs physiques. Néanmoins, certaines propriétés (notamment les propriétés mécaniques) ont été calculées à l'équilibre thermodynamique, c'est à dire à la configuration qui minimise le potentiel thermodynamique lié à l'ensemble thermodynamique dans lequel nous nous trouvons. Nous allons présenter dans cette section le protocole utilisé dans ces travaux pour trouver un minimum énergétique global en température et à 0K.

La détermination d'un minimum global à une température donnée est réalisée en relaxant le système à haute température (800K) par Dynamique Moléculaire dans l'ensemble NPT jusqu'à ce que le système soit équilibré. Puis une trempe par Dynamique Moléculaire amène le système à une température de 20K. Cette trempe s'effectue par paliers. La température du système est diminuée de 200K à chaque palier, un temps de relaxation de 2 ps permet de laisser le système s'équilibrer sur ce palier. Une fois le système à 20K, une minimisation d'énergie est réalisée. Le passage en température permet d'explorer la surface d'énergie potentielle et de franchir des barrières d'énergie afin de trouver un minimum global. La trempe quant à elle permet de se rapprocher du minimum global du système.

La recherche d'un minimum en température suit globalement le même procédé qu'à 0K. Le système est relaxé par Dynamique Moléculaire dans l'ensemble NPT à la température souhaitée. Puis une trempe est réalisée dans l'ensemble NVT cette, fois-ci afin de garder le volume représentatif de la température d'étude. Une fois le système amené à 20K, une minimisation d'énergie libre à la température d'étude est réalisée. La minimisation d'énergie libre est faite dans l'approximation harmonique.

### 2.3.5 Calcul de propriétés physiques

En explorant l'espace des phases, et/ou en déterminant la configuration optimisée du matériau, il est possible d'avoir accès à une grande gamme de propriétés décrites plus loin, incluant les propriétés mécaniques et thermiques.

#### 2.3.5.1 Calcul de propriétés mécaniques

Dans notre cas le module de compressibilité, le module de cisaillement et le module d'Young seront les propriétés élastiques recherchées. La vitesse du son jouera également un rôle important dans notre étude.

#### Propriétés élastiques

Les constantes élastiques représentent la dérivée seconde de l'énergie par rapport à la déformation  $\epsilon$  :

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 U}{\partial \epsilon_i \partial \epsilon_j} \quad (2.46)$$

décrivant ainsi la rigidité "mécanique" du matériau soumis à une déformation  $\epsilon$ . Le tenseur des constantes élastiques est une matrice symétrique 6x6. Les 21 éléments de matrice potentiellement indépendants sont généralement considérablement réduits par symétrie.

#### **Le module de compressibilité, module de cisaillement et module d'Young.**

Etant des combinaisons linéaires des constantes élastiques, le module de compressibilité (K), le module de cisaillement (G) et le module d'Young (E) contiennent des informations sur la dureté du matériau. Le module de compressibilité correspond à la réaction du système à une déformation hydrostatique. Le module de cisaillement décrit l'effet d'une déformation de cisaillement sur le système. Le module d'Young est le ratio de la déformation uniaxiale sur la contrainte exercée sur cet axe. Le module de compressibilité nous permet en particulier de comparer notre approche par simulation microscopique, à des données expérimentales. Expérimentalement, le module de

compressibilité est plus facile à déterminer que les constantes élastiques. En effet, si la structure du matériau étudié est une fonction de la pression, on peut relier le volume et la pression par une fonction d'état dont le module de compressibilité est un paramètre. On peut également lier les propriétés élastiques ( $K$ ,  $G$  et  $E$  exprimés en GPa) aux constantes élastiques dans un milieu isotrope par les relations dit de *voight* suivantes :

$$K = \frac{1}{9}[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] \quad (2.47)$$

$$G = \frac{1}{15}[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) - C_{12} - C_{13} - C_{23}] \quad (2.48)$$

$$E = C_{11}^{-2} + C_{22}^{-2} + C_{33}^{-2} \quad (2.49)$$

### Vitesse du son

Il existe de nombreux moyens de calculer la vitesse du son dans les matériaux. Ces méthodes ont des domaines d'utilisation propres qui dépendent du type de système que l'on considère (système isotrope, cubique ...). Ici, nous utiliserons et comparerons deux méthodes : une méthode générale basée sur l'analyse des courbes de dispersion, une méthode utilisée pour des systèmes cubiques reposant sur les constantes élastiques du système et une méthode pour les systèmes isotropes utilisant les modules élastiques. Dans ce paragraphe, nous distinguerons deux types de vitesses (liées aux deux types d'onde décrits dans le chapitre 1) : une vitesse longitudinale et une vitesse transversale.

• *Vitesse du son : analyse des courbes de dispersion (cf. 2.3.3)*

Pour de faibles valeurs de  $k$ , on peut assimiler la courbe  $\omega(k)$  à une fonction linéaire :  $\omega = v_{son} \cdot k$  où  $v_{son}$  est la vitesse du son et correspond à la pente de cette courbe. Les deux branches acoustiques correspondent aux vibrations longitudinales et transversales, dont les pentes correspondent aux vitesses longitudinales et transversales (cf. figure 2.15).

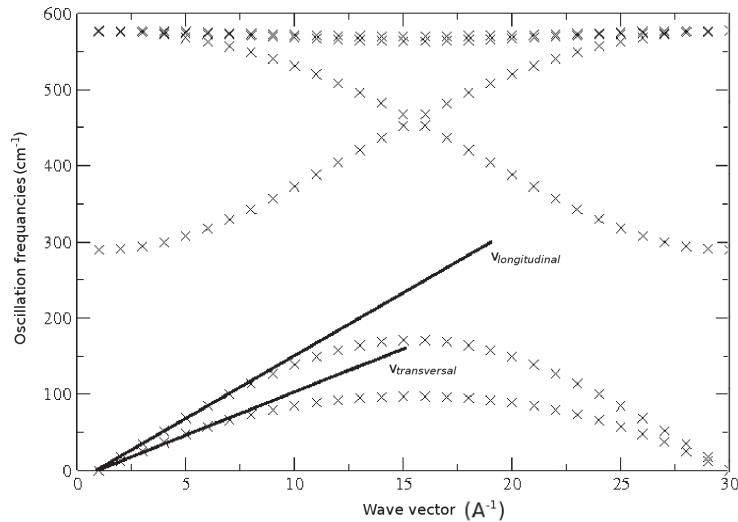


FIG. 2.15 – Calcul de la vitesse du son par les courbes de dispersion : direction [100].

A partir de ces deux vitesses, il est possible de calculer une vitesse acoustique moyenne ( $V_{son}$ ) en moyennant les vitesses longitudinales ( $V_{longitudinale}$ ) et transversales ( $V_{transversale}$ ).

$$V_{son} = \frac{1}{3}(V_{longitudinale} + 2V_{transversale})$$

En utilisant cette méthode, deux approximations seront faites. Tout d'abord, le calcul des courbes de dispersion est réalisé à 0K. Cela signifie que nous considérons la vitesse du son comme étant indépendante de la température. De plus, les courbes de dispersion sont réalisées pour une direction cristallographique donnée. Pour avoir une vitesse du son globale nous moyennerons les vitesses du son dans les trois principales directions cristallographiques : [100], [110] et [111].

• **Vitesse du son : calcul par les propriétés élastiques**

Il existe dans la littérature diverses formules pour calculer la vitesse du son grâce aux constantes et aux modules élastiques [100, 101]. En considérant que nos cellules sont des cubes d' $UO_2$  contenant une porosité, nous pouvons utiliser les expressions suivantes :

$$V_{longitudinale} = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} \quad (2.50)$$

$$V_{transversale} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \quad (2.51)$$

où les  $C_{ij}$  et  $\rho$  représentent respectivement les éléments de la matrice des constantes élastiques ( $kg \cdot m^{-1}s^{-2}$ ) et la densité ( $kg \cdot m^{-3}$ ).

En considérant cette fois le système étudié comme isotrope, la vitesse du son peut être calculée, à partir des modules élastiques, de la manière suivante :

$$V_{longitudinale} = \sqrt{\frac{3K + 4G}{3\rho}} \quad (2.52)$$

$$V_{transversale} = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (2.53)$$

De même que précédemment, la vitesse totale est obtenue en faisant la moyenne pondérée des vitesses longitudinale et transversale. Les critères liés au choix de la méthode utilisée seront abordés dans la section 4.

### 2.3.5.2 Calcul de propriétés thermiques

#### Coefficient de dilatation thermique

Le coefficient de dilatation thermique a été calculé dans cette étude de la manière suivante :

$$\alpha = \frac{1}{V(T)} \cdot \left( \frac{\partial V(T)}{\partial T} \right)_P \quad (2.54)$$

où  $T$  est la température et  $V(T)$  est le volume d'équilibre correspondant. Pour évaluer les dérivées partielles du volume et de la température, il est nécessaire de discrétiser les températures considérées

dans le calcul du coefficient de dilatation thermique qui devient alors une valeur médiane entre la température  $T$  et  $T + dT$ .

### Capacité calorifique

Il existe une expression analytique qui permet de calculer la capacité calorifique par atome ( $C_v^{atomique}$ ) en fonction de la température et de la DOS vibrationnelle du système. La capacité calorifique par atome est défini par [102] comme étant :

$$C_v^{atomique} = 3k_B \int_0^{\nu_{max}} n(\nu) \left( \frac{h\nu}{2k_B T} \right)^2 \left( \coth^2 \left( \frac{h\nu}{2k_B T} \right) - 1 \right) d\nu \quad (2.55)$$

où  $n(\nu)$  est la densité d'états de phonon ( $s$ ),  $\nu$  la fréquence de vibration des phonons ( $s^{-1}$ ),  $k_B$  la constante de Boltzman ( $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{Kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $T$  est la température du système (K) et  $h$  la constante de Planck ( $6,63 \cdot 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{Kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Dans notre approche, dans l'approximation harmonique, les densités d'états vibrationnelles sont calculées à 0K et ne sont valables que pour des températures inférieures à la moitié de la température de fusion du système (ici 1500K). Néanmoins il est intéressant de pousser cette exploration au delà pour voir, entre autres, si la capacité calorifique tend vers la valeur seuil théorique  $3k_B$  à haute température comme le prévoit les modèles thermodynamiques (loi Dulong-Petit).

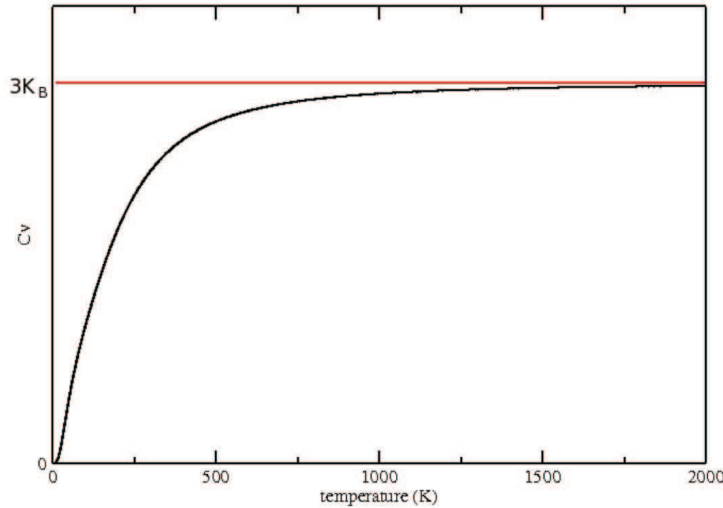


FIG. 2.16 – Capacité calorifique par atome à volume constant ( $J \cdot K^{-1}$ ) obtenue au moyen de l'équation 2.55.

Comme le montre la figure 2.16, la capacité calorifique calculée dans l' $\text{UO}_2$  parfait tend bien vers  $3k_B$  à haute température. De plus cette exploration à haute température nous permet de tester les limites de l'approximation harmonique. L'expression utilisée (eq. 2.55) donne des résultats similaires à d'autres calculs [11, 103] pour des températures en dessous de 1600K. Au dessus, les effets de changement de phase liés aux termes anharmoniques ne sont plus décrits (ex : changement de phase des oxygènes : breeding transition [104]).

La capacité calorifique ainsi que la vitesse du son seront des caractéristiques du matériau importantes qui nous serviront dans le chapitre 4 à évaluer la conductivité thermique de l' $\text{UO}_2$ .



## Chapitre 3

# Etude de la stabilité de nanocavités et de leur impact sur les propriétés thermomécaniques du combustible

Une partie importante du travail effectué a été de déterminer l'influence de cavités (en l'absence de gaz) sur les propriétés élastiques du combustible. La porosité  $f$  est définie comme le rapport du nombre d'atomes enlevés dans la cellule ( $n_p$ ) sur le nombre total d'atomes d'une cellule lorsqu'elle ne possède pas de bulles ( $n_t$ ). Nous calculerons donc la porosité dans ce travail de la manière suivante :

$$f = \frac{n_p}{n_t} \quad (3.1)$$

Pour faire varier ce paramètre il suffit d'enlever plus ou moins d'atomes lors de la création de la cavité au sein de la cellule. Nous nous sommes intéressés à l'évolution de certaines propriétés mécaniques (modules et constantes élastiques) et thermiques (dilatation thermique) de la cellule pour différentes valeurs de la porosité, en portant un soin particulier aux effets de surface. Ces résultats ont été comparés aux données expérimentales disponibles.

### Conditions aux limites périodiques

Les performances informatiques ne permettent pas actuellement de décrire des systèmes macroscopiques. Pour pallier ce problème, une partie du matériau (que l'on nommera cellule) sera modélisée. Cette cellule sera notre base de travail dans laquelle les bulles seront créées et dans laquelle les propriétés recherchées seront évaluées.

Les conditions aux limites périodiques sont un moyen de recréer un système infini à partir d'un système fini (ici notre cellule) et ainsi d'éviter l'apparition d'effets de bord non physiques. La cellule précédemment créée est reproduite autour d'elle même de la manière suivante : lors du calcul d'énergie par exemple, si la distance entre deux atomes  $i$  et  $j$  est supérieure à la moitié de la taille de la boîte, l'un des deux atomes est alors translaté jusqu'à la cellule voisine. L'interaction considérée est donc l'interaction entre l'atome  $i$  et un atome de coordonnées  $\vec{r}_j^* = \vec{r}_j - \vec{L}$ . Une particule contenue dans la boîte de simulation possède donc des images par translation. Ce dernier point peut poser un problème d'un point de vue physique. En effet, toutes les images ainsi créées

représentent la même particule et peuvent avoir des influences les unes par rapport aux autres. Pour être certain que de tels phénomènes ne se produisent pas, on s'assurera par la suite que la portée des interactions entre deux particules est plus petite que la moitié de la taille  $L$  de la boîte de simulation (convention d'image minimale). La figure 3.1 est une représentation schématique des conditions aux limites périodiques en deux dimensions. Lorsqu'une particule sort de la boîte de simulation par un des côtés, elle est réintroduite par le côté opposé.

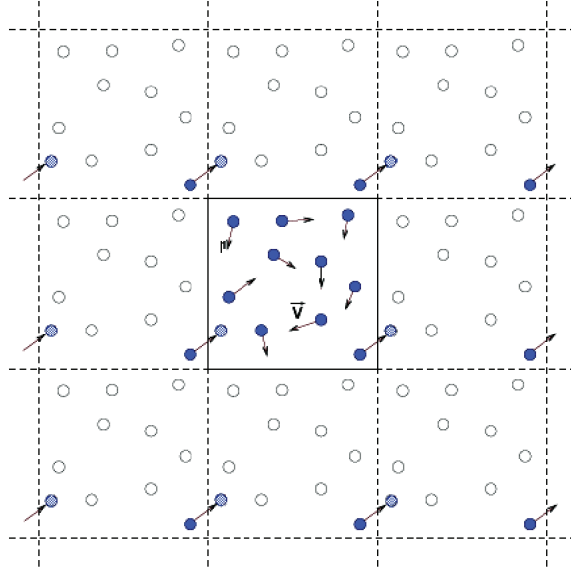


FIG. 3.1 – Exemple d'application des conditions aux limites périodiques.

### 3.1 Création de la cellule poreuse $\text{UO}_2$

Un réseau d' $\text{UO}_2$  est généré en dupliquant dans les trois directions de l'espace un motif qui est la maille élémentaire présentée sur la figure 2.1. Il est à noter que plus la cellule générée sera grande, plus les simulations seront coûteuses en temps et en ressources de calcul (le temps de calcul varie en  $N^2$ , où  $N$  est le nombre d'atomes). La cellule la plus grande utilisée est une cellule 6 mailles x 6 mailles x 6 mailles (notés par la suite 6x6x6) (cf. figure 3.2), ce qui correspond à un volume de l'ordre de  $35 \text{ nm}^3$  et 2592 atomes.

Pour simuler la cavité au sein de la matrice  $\text{UO}_2$ , un trou est créé à l'intérieur même des cellules en éliminant tous les atomes d'uranium et d'oxygène contenus dans une sphère ayant un rayon  $R$  variant de 0.4 à 1 nm. Un point important à noter est la nécessité de conserver dans la cellule la stœchiométrie du système (un rapport  $\frac{U}{O} = \frac{1}{2}$ ) afin de conserver le système globalement neutre. Pour ce faire les atomes d'uranium ou d'oxygène en excès sont enlevés à la surface. Ce système (ou cellule) ainsi créé est un mono cristal ne contenant aucun autre défaut que la cavité.

Le critère d'appartenance d'un atome à la surface, et la manière dont ces atomes sont définis comme instables, vont maintenant être abordés.



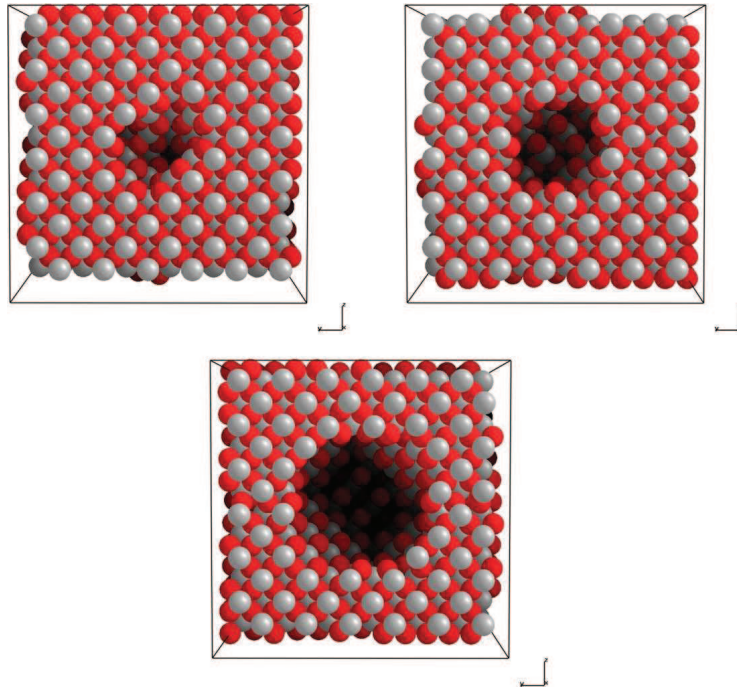


FIG. 3.2 – Différentes cellules 6x6x6 contenant des cavités de différentes tailles (4, 6 et 8 Å).

### 3.1.1 Définition de la surface des cavités

Dans une approche microscopique telle que celle qui est utilisée dans cette étude, la notion de surface doit être clairement définie. Une méthode simple pour caractériser une telle surface consisterait à considérer tout atome inclus dans une couche  $dr$  autour du rayon de la cavité comme appartenant à cette surface. Le problème avec cette méthode est la non-prise en compte des variations du rayon de la cavité ou de sa géométrie durant la relaxation. Il est donc vital de trouver un critère qui puisse caractériser au mieux la surface des cavités. Dans ces travaux nous définirons une surface de la manière suivante : nous avons vu précédemment que les atomes d'oxygène étaient placés sur des sites octaédriques entourés par des atomes d'uranium (1er voisins), l'absence d'un ou plusieurs de ces uraniums sera le critère d'appartenance à la surface. Le raisonnement est identique pour les atomes d'uranium. Toute la difficulté est de savoir si un atome possède tous ses premiers voisins. Afin d'identifier la coordinance des atomes  $i$ , d'oxygène ou d'uranium, un rayon à l'intérieur duquel un atome  $j$  est considéré comme premier voisin, est utilisé. La valeur de ce rayon est déterminée à partir de la fonction de distribution radiale (RDF) d'une matrice ayant la plus grande porosité à une température de 2000K (cf. figure 3.3).

La coordinance sert également de critère pour déterminer quels seront les atomes enlevés à la surface pour rétablir la stœchiométrie. Plus la coordinance d'un atome est faible plus celui-ci est *a priori* instable. Ces atomes seront éliminés de la surface en priorité lors de la création de la cavité.

Il y a ici un point important à noter. La cellule ainsi créée n'a pas de sens physique puisqu'elle a été construite « à la main ». Pour que ces cellules soient une représentation réaliste du matériau poreux il est absolument nécessaire de les relaxer, c'est-à-dire de laisser évoluer le système vers son état d'équilibre thermodynamique par les méthodes de relaxation qui ont été détaillées dans la partie 2.3.4.

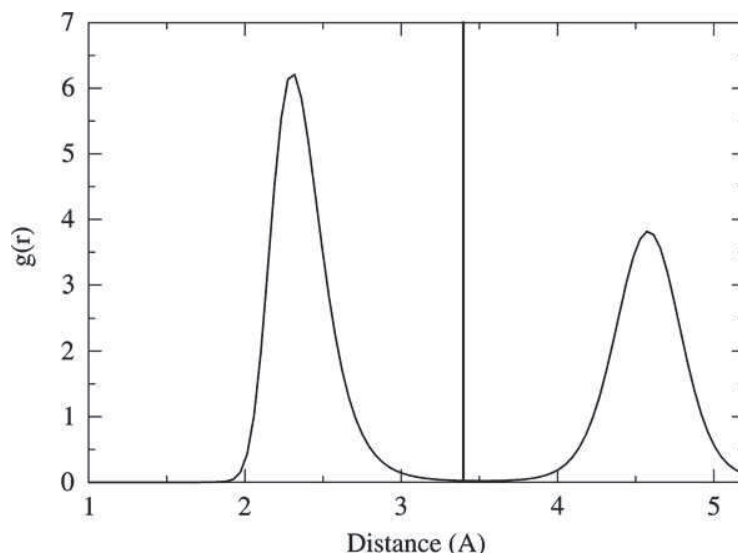


FIG. 3.3 – La fonction de distribution radiale  $g_{UO}(r)$  à 2000K pour de l' $UO_2$  hautement poreux (f=12%). La ligne noire marque un seuil de 3.4 Å qui peut être utilisé pour définir la sphère de première coordination.

### Paramétrisation de la sommation d'Ewald

Pour déterminer le nombre de vecteurs d'onde  $k_{max}$  nécessaires, on trace l'énergie coulombienne en fonction de  $\alpha$  pour différentes valeurs de  $k_{max}$ . Lorsque  $\alpha$  augmente et que le nombre de vecteurs est suffisant, c'est-à-dire lorsque  $k_{max}$  est suffisamment grand, l'énergie potentielle converge et un plateau est observable. On choisit alors  $\alpha$  au début du plateau et le plus faible  $k_{max}$  qui permette d'atteindre ce plateau (cf. figure 3.4). Cette paramétrisation doit être faite pour toutes les différentes cellules que nous utilisons. Lors de simulations de Dynamique Moléculaire et de minimisation d'énergie, la paramétrisation est automatiquement effectuée par le code GULP. Dans le cas de notre programme Monte-Carlo, seule une cellule 6x6x6 avec un trou de 8 Å a été utilisée. La paramétrisation de la sommation d'Ewald pour cette cellule nous donne un  $k_{max} = 8$  et un  $\alpha = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ .

## 3.2 Stabilité des nanocavités

### 3.2.1 Étude d'effets non physiques : conditions aux limites périodiques (C.L.P.)

L'utilisation des conditions aux limites périodiques peut avoir des conséquences non physiques sur la structure de la cellule et donc sur ses propriétés mécaniques calculées si la taille de celle-ci est insuffisante.

Pour se prémunir de ces effets, il est nécessaire de s'intéresser à ce phénomène, à la fois de manière qualitative mais aussi de manière quantitative. Pour cela nous avons comparé deux systèmes identiques d'un point de vue physique, mais différents d'un point de vue de la modélisation informatique. En effet nous avons évalué les différences physiques entre une cellule 6x6x12 composée de deux sous-cellules 6x6x6, contenant une cavité chacune et collées l'une à l'autre, et une cellule 6x6x6 simple contenant la même cavité (cf. figure 3.5). De cette manière les surfaces représentées dans les zones externes des cellules seront soumises aux conditions aux limites périodiques, contrairement

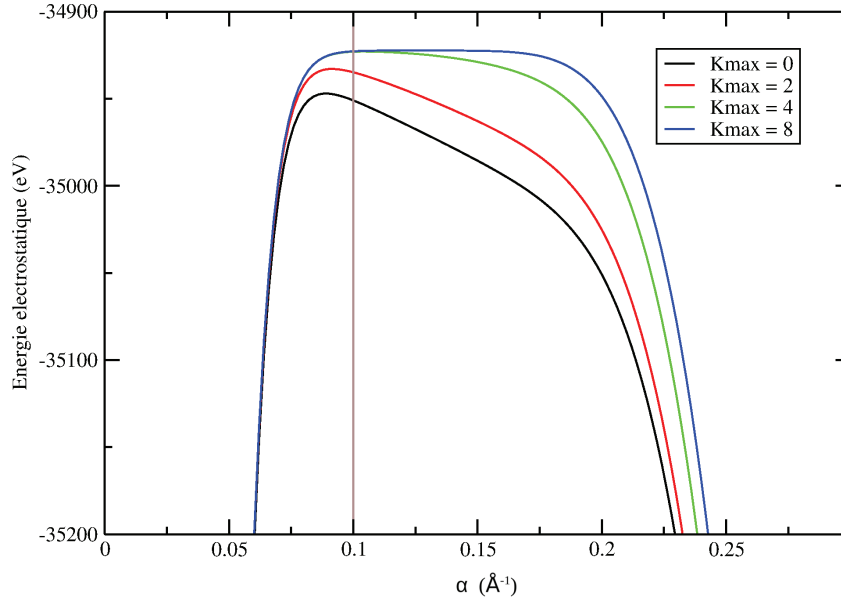


FIG. 3.4 – Détermination des paramètres de la sommation d’Ewald pour une cellule 6x6x6 contenant un trou de 8 Å : énergie électrostatique en fonction de  $\alpha$  pour différentes valeurs de  $k_{max}$ .

	Double cellule (6x6x12)	Simple cellule (6x6x6)
Nombre d’atomes en surface	540	270
Nombre de liaisons coupées	364/362	182/181

TAB. 3.1 – Comparaison de la structure des cavités : cellule 6x6x12 et 6x6x6. Le nombre de liaisons coupées est noté  $x/y$  où  $x$  est le nombre de liaisons coupées avec un oxygène et  $y$  le nombre de liaisons coupées avec un uranium.

aux surfaces de la zone interne de la cellule 6x6x12 qui a servi de surface de référence (approche qualitative). Dans le même temps nous avons comparé les propriétés de la double cellule avec celles de la simple cellule. Le trop grand nombre d’atomes ne nous a pas permis de calculer les modules élastiques ni de relaxer le système par la méthode de Newton Raphson. Nous avons donc relaxé les deux matrices par la méthode du gradient conjugué et nous avons comparé l’énergie interne et le volume des deux systèmes qui ne devraient - si les effets sont nuls - que doubler. Cette étude a été réalisée avec la taille de cavité maximale que nous utiliserons dans ces travaux (10 Å) pour maximiser les effets des C.L.P.

L’analyse des surfaces (cf. figure : 3.6) nous apprend que les conditions aux limites périodiques n’influent pas sur la surface des porosités. La modélisation 3D nous montre que les surfaces apparaissent comme identiques. Ce qui est confirmé par les résultats de l’analyse reportés dans le tableau 3.1.

Le nombre de liaisons coupées et le nombre d’atomes en surface concordent. La surface des cavités de la cellule 6x6x12 est composée de deux fois plus d’atomes que pour la cellule 6x6x6. De même, le décompte des liaisons coupées nous montre que l’état de ces deux surfaces est similaire. Il est tout de même important de comparer les propriétés physiques de ces cellules.

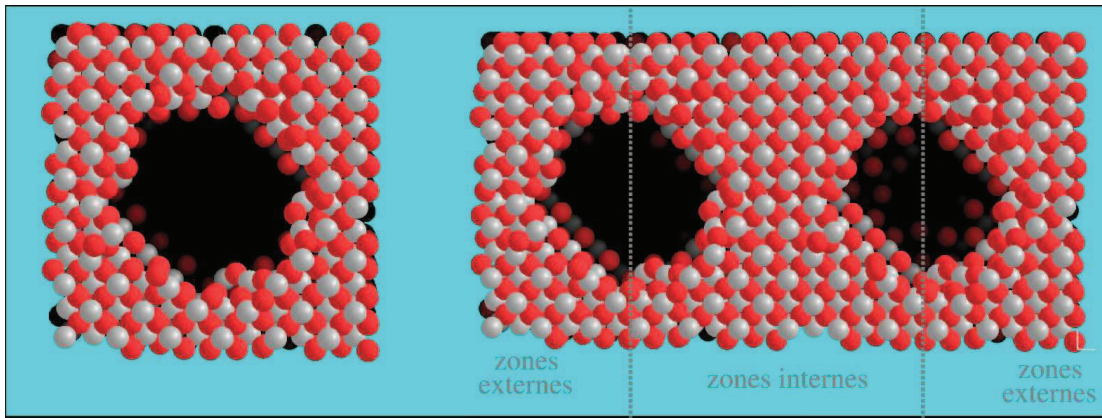


FIG. 3.5 – Cellules utilisées pour étudier les effets des conditions aux limites périodiques : cellule 6x6x6 (gauche), cellule 6x6x12 (droite).

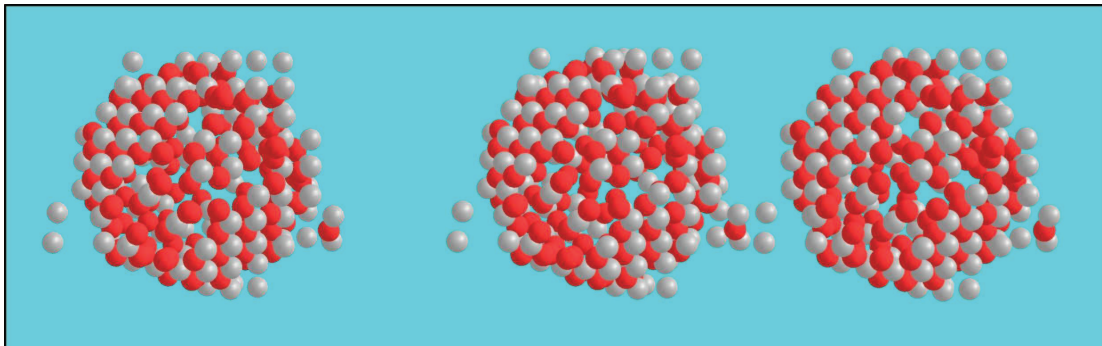


FIG. 3.6 – Surfaces des trous des cellules 6x6x6 à gauche et 6x6x12 à droite

A l'instar des paramètres de l'état de surface, les calculs des propriétés physiques de ces deux systèmes ne s'écartent que de seulement 0.006% pour l'énergie interne et 0.001% pour le volume. Nous pouvons donc affirmer que les cellules que nous avons créées sont suffisamment grandes pour que les conditions aux limites périodiques n'aient pas d'effet notable et permettent ainsi notre étude.

### 3.2.2 Calcul de l'énergie de surface : validation du potentiel

Avant d'essayer de quantifier les effets des cavités, et notamment de possibles effets de surface, il est essentiel de se demander si le potentiel que nous utilisons peut décrire ce type d'effets. Afin de répondre à cette question, les énergies de création de surface ont été calculées et comparées à

	Double cellule (6x6x12)	Simple cellule (6x6x6)
Energie interne du système (eV)	-65376.6835	-32690.445
Volume de la cellule	70237.6	35118.4

TAB. 3.2 – Comparaison de propriétés physiques : cellule 6x6x12 et 6x6x6.

Nombre de couches	3	4	5	6
$E_{surf-[100]}$	1.97	2.01	2.07	2.22
$E_{surf-[111]}$	1.22	1.24	1.24	1.24

TAB. 3.3 – Energie de surface en fonction du nombre de couches.

des calculs issus de simulations utilisant des potentiels différents ainsi qu'à des calculs DFT. Une énergie de surface est définie comme étant l'énergie qu'il faut apporter à un système pour créer cette surface. Pour calculer cette énergie de surface, une "tranche" infinie d' $UO_2$  (slab) a été modélisée. L'énergie de surface est définie comme suit :

$$E_{surf} = \frac{(E_{slab} - E_{parfait})}{2S_{slab}} \quad (3.2)$$

où  $E_{surf}$  est l'énergie de surface ( $J/m^2$ ),  $E_{slab}$  l'énergie du système contenant la surface ( $J$ ),  $E_{parfait}$  l'énergie du système parfait ( $J$ ) et  $S_{slab}$  est la dimension de la surface ( $m^2$ ).

Diverses simulations de cavités intragranulaires à l'échelle atomique ont mis en évidence un facetage de leur surface [15]. Ces facettes sont orientées suivant des directions cristallographiques particulières ((100) et (111), cf. figure 3.7). Dans le but d'être le plus représentatif possible de l' $UO_2$  réel, nous avons orienté nos couches selon ces deux directions. Une couche  $UO_2$  (100) est constituée d'un plan d'uranium et d'un plan d'oxygène, les plans d'oxygène étant deux fois plus peuplés que les plans d'uranium. Ainsi un slab  $UO_2$  selon la direction (100) commencera et finira par un plan d'un élément différent. Une couche  $UO_2$  (111) est constituée d'un empilement de trois plans d'atomes (deux d'oxygène et un d'uranium identiquement peuplés). Dans ce cas, il existe plusieurs manières de créer une couche (111). On peut générer une surface ayant la forme : (Oxygène - Oxygène - Uranium), ou bien de manière plus symétrique : (Oxygène - Uranium - Oxygène). La configuration pertinente est celle de plus faible énergie (configuration symétrique) et sera donc utilisée ici. Pour éviter des effets liés à l'épaisseur du slab, nous nous assurerons que les calculs soient convergés en considérant plusieurs épaisseurs de couche (cellules  $6 \times 6 \times 3$ ,  $6 \times 6 \times 4$ ,  $6 \times 6 \times 5$ ,  $6 \times 6 \times 6$ ).

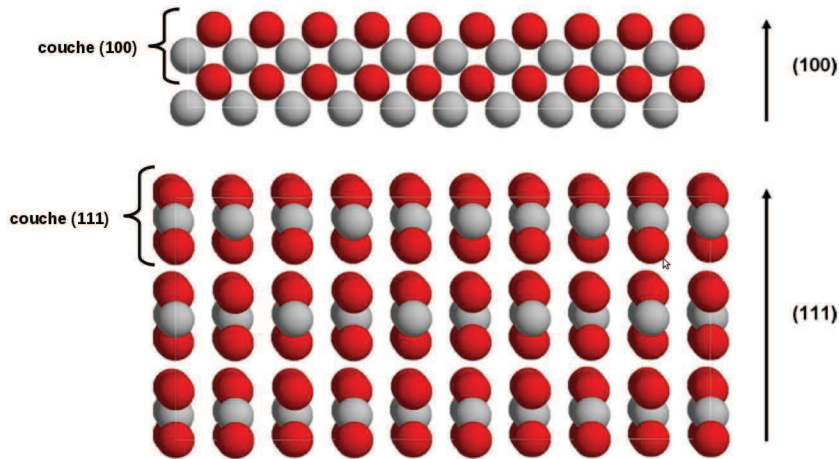


FIG. 3.7 – Couches d' $UO_2$  considéré dans ces travaux ; en haut une surface orientée dans la direction (100) ; en bas une surface orientée dans la direction (111)

Potentiels	Catlow1	Catlow2	Meis and Gale	Jackson	Grimes
$E_{surf-[100]}$	2.32	1.62	-0.26	2.37	2.99
$E_{surf-[111]}$	1.19	0.91	0.86	1.19	1.48
Potentiels	Busker	Basak	Q. Mol. Dyn.	Q. calculations	T.B.
$E_{surf-[100]}$	2.81	<b>2.22</b>	2.01	1.04	1.82-1.95
$E_{surf-[111]}$	1.27	<b>1.24</b>	0.86	0.27	0.95

TAB. 3.4 – Energie de surface [105] : calculs à partir de potentiels empiriques et calculs quantiques.

Le tableau 3.3 donne les énergies de surface en fonction de l'épaisseur du slab d' $UO_2$  et montre bien que nos énergies sont convergées pour les surfaces (111). Une incertitude de 10% est tout de même à noter pour les surfaces (100).

La comparaison de nos résultats avec d'autres calculs est faite dans le tableau 3.4. Tous les potentiels ont tendance à sur-évaluer les énergies de surfaces par rapport aux calculs quantiques. Cela peut s'expliquer par le fait que contrairement aux calculs quantiques, les potentiels ne prennent pas en compte les effets de la relaxation électronique à la surface. Par conséquent, la charge et les interactions entre les atomes à la surface sont les mêmes que dans le volume du matériau. Cependant, les simulations semi-empiriques utilisant les potentiels n'excluent pas totalement les effets de surface puisque l'équilibre local est modifié par le changement de la coordinance des atomes en surface. Par exemple, la surface la plus stable calculée et observée est la surface (111) comme le prévoient les calculs quantiques [15]. Les potentiels reproduisent bien le manque de voisins mais pas la réorganisation du nuage électronique qui en découle. C'est donc une modélisation des effets de surface au premier ordre.

### 3.2.3 Stabilité des cavités en température

Jelea [106] a étudié la stabilité de cavités à haute température. Cette étude a abouti aux résultats suivants. Les trous sont stables et les paramètres de mailles sont très peu influencés par l'existence du trou ( $\Delta a = 0.09 \text{ \AA}$ , où  $a$  est le paramètre de maille). Des simulations menées à des températures allant au delà du point de fusion expérimental de l' $UO_2$  (3150 K) ont mis en évidence un effondrement des trous. Le trou persiste à 2800 K mais commence à s'effondrer vers 3000 K.

L'effondrement de trou est accompagné par une diminution du volume de la supercellule. La figure 3.8 montre la variation du volume avec la température. On peut noter deux effets antagonistes : une augmentation du volume par dilatation thermique à basse/moyenne température, et une diminution de volume (effondrement du trou) à haute température (entre 2500 K et 3000 K). Cette diminution est plus importante pour les systèmes les plus poreux (diamètre du trou de 16 et 20  $\text{\AA}$ ). Pour les systèmes les moins poreux (diamètre de la cavité de 4 et 6  $\text{\AA}$ ), le volume augmente de nouveau après 3500K. En effet, à partir de 3400K l' $UO_2$  fond, cette transition de phase entraînant une augmentation du volume.

## 3.3 Propriétés élastiques

Des calculs ont été réalisés afin d'évaluer les propriétés élastiques d'une cellule de porosité variable (de 0 à 0.12) et ce pour des températures standards de fonctionnement de réacteurs nucléaires (0, 600, 800 1000, 1200 et 1400 K). Les propriétés élastiques ont été calculées sur la configuration de l'équilibre thermodynamique obtenue par trempe puis minimisation d'énergie libre à la tem-

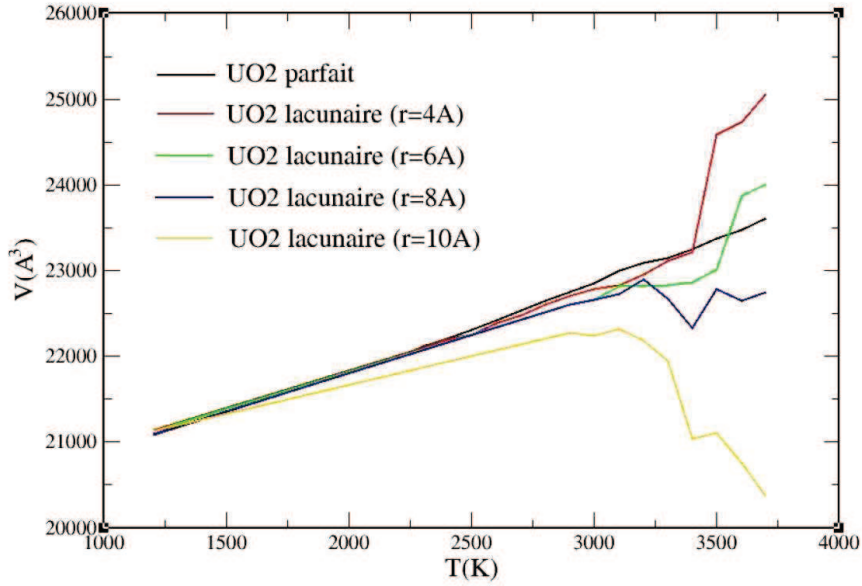


FIG. 3.8 – Variation du volume avec la température pour l’UO<sub>2</sub> parfait ou contenant des trous de différentes dimensions [106].

travaux	$a_G$	$a_E$
Simulations atomistiques	2.30	2.53
Résultats micro-mécaniques[79]	1.92	2.03
Résultats expérimentaux[79]	2.48	2.62
Résultats expérimentaux[107]	2.25	2.50

TAB. 3.5 – Comparaison  $a_G$  et  $a_E$  calculés à 0K.

pérature souhaitée. La variation des modules élastiques (de cisaillement (G) et d’Young (E)) en fonction de la fraction de porosité  $f$  à 0K est représentée sur la figure 3.9.

On peut remarquer que cette évolution peut être approchée par une fonction affine. La pente négative est due à la diminution de la rigidité du matériau induite par l’augmentation de la porosité. Ces fonctions affines peuvent être écrites comme suit :

$$\frac{G}{G_m} = 1 - a_G f \quad (3.3)$$

$$\frac{E}{E_m} = 1 - a_E f \quad (3.4)$$

où  $G_m=91.75$  GPa et  $E_m=384.65$  GPa sont les ordonnées à l’origine des courbes. Les valeurs des coefficients directeurs  $a$  sont données dans le tableau 3.5. Elles sont comparées avec des résultats expérimentaux et des calculs issus de modèles micro-mécaniques [79].

Les résultats obtenus montrent une très bonne concordance entre notre approche théorique et les résultats expérimentaux. Nos résultats sont d’ailleurs plus proches que ceux obtenus par la micro-mécanique. Il convient cependant de noter que les résultats expérimentaux ont été obtenus

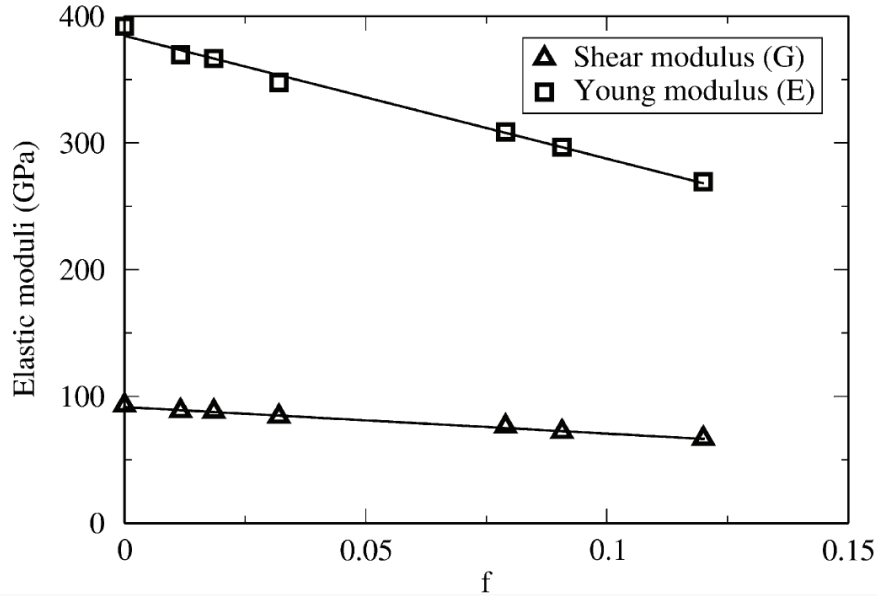


FIG. 3.9 – Variation du module de cisaillement (G) et du module d’Young (E) en fonction de la porosité à 0K.

pour des matériaux polycristallins contenant différents types de porosités (intra et intergranulaires) ainsi que des défauts. A la température nominale de fonctionnement d’un réacteur, qui peut varier de 600 K à 1400 K, il est intéressant de regarder l’impact de la température sur les propriétés élastiques à une porosité donnée ainsi que l’évolution de ces propriétés en fonction de la porosité.

La figure 3.10 montre l’impact de la porosité sur les propriétés élastiques de la matrice  $\text{UO}_2$  pour des températures de 0 K à 1400 K. De la même manière qu’à température nulle, les courbes de la figure 3.10 peuvent être décrites par les fonctions affines présentées un peu plus haut.

T(K)	$a_G$	$a_E$
0	2.30	2.53
600	2.32	2.57
800	2.30	2.58
1000	2.30	2.59
1200	2.25	2.60
1400	2.31	2.66

TAB. 3.6 – Comparaison  $a_G$  et  $a_E$  calculés à différentes températures.

Pour une porosité donnée, les modules élastiques décroissent avec la température. Néanmoins les pentes de ces courbes restent quasi-constantes.  $G_m$  et  $E_m$  sont donc les seuls paramètres variant avec la température. Les fonctions  $G_m(T)$  et  $E_m(T)$  peuvent être décrites au moyen de polynômes du second degré [107] décrits ci-dessous. L’importance du terme d’ordre 2 augmente avec la température. Pour une température de 1000K, il joue pour 15% de l’impact de la température sur le module de cisaillement, et pour 25% en ce qui concerne le module d’Young. Les coefficients des calculs atomistiques sont en accord avec ceux issus d’autres modèles théoriques.



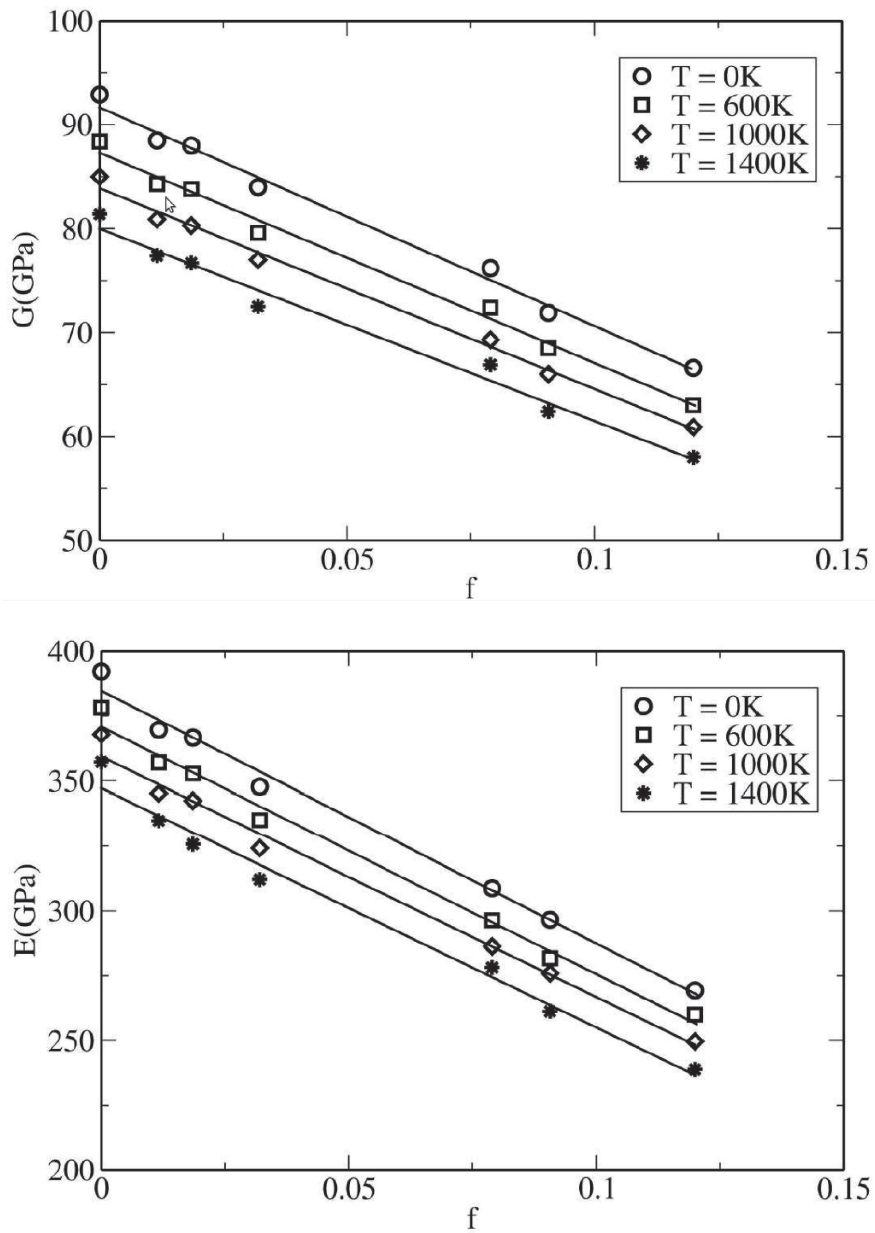


FIG. 3.10 – Variation des modules élastiques en fonction de la porosité pour différentes températures : en haut la variation du module de cisaillement et en bas la variation du module d'Young.

T(K)	$c_0^G$	$c_1^G$	$c_2^G$	$c_0^E$	$c_1^E$	$c_2^E$
Simulations atomistiques	91.8	$-6.8 \cdot 10^{-3}$	$-1.2 \cdot 10^{-6}$	384.6	$-2.1 \cdot 10^{-2}$	$-4.2 \cdot 10^{-6}$
Résultats micro-mécaniques[79]	85.8	$-5.2 \cdot 10^{-3}$	$-3.8 \cdot 10^{-6}$	226.9	$-1.5 \cdot 10^{-2}$	$-9.6 \cdot 10^{-6}$

TAB. 3.7 – Valeurs des coefficients des polynômes décrivant la variation des modules élastiques en température.

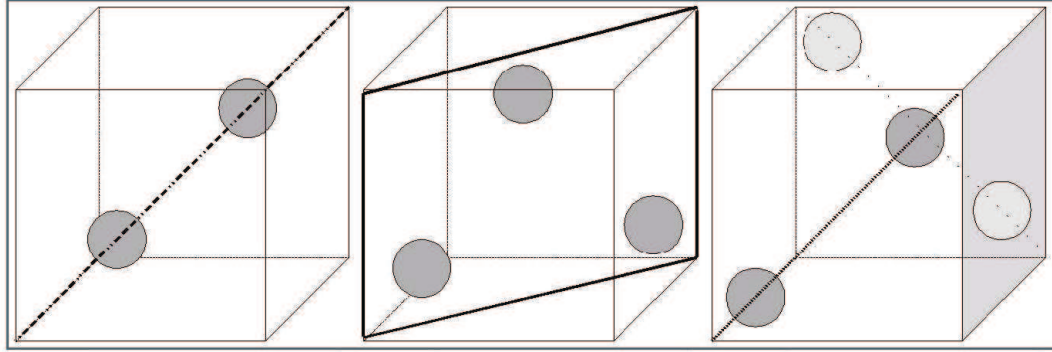


FIG. 3.11 – Répartitions de la porosité en plusieurs cavités.

$$G_m(T) = c_0^G + c_1^G T + c_2^G T^2 \text{ et } E_m(T) = c_0^E + c_1^E T + c_2^E T^2 \quad (3.5)$$

### 3.4 Répartition de porosité

Les résultats précédents ont été obtenus avec des cellules ne contenant qu'une seule cavité. Mais qu'arrive-il si l'on répartit une porosité en plusieurs cavités plutôt qu'une seule ? Le fait de répartir un même volume en plusieurs "sous-volumes" a pour incidence d'augmenter la surface totale des porosités. Plusieurs sphères auront donc une surface totale plus grande qu'une seule sphère. Nous pouvons donc étudier l'impact de la répartition de cavités (et donc de la surface) sur le comportement élastique du combustible de manière quantitative.

La démarche d'analyse de cette problématique a été de comparer des cellules de même porosité totale mais présentant une répartition de cavités différente. Nous avons étudié une cellule contenant 0, 1, 2, 3, ... 8 cavités. La difficulté a été de répartir les cavités de manière homogène dans la cellule tout en faisant en sorte que la distance entre elles soient identique et maximale en prenant en compte les conditions aux limites périodiques (cf. figure 3.11).

Nous avons vérifié dans un premier temps que la symétrie de la répartition (répartition de cavités sphériques dans une cellule à symétrie cubique) ne joue aucun rôle sur les propriétés physiques ou mécaniques du matériau.

Un point important concerne la diminution de la distance entre deux cavités qui peut jouer un rôle sur les propriétés du matériau. Ce dernier point va être maintenant abordé avant de nous intéresser plus en détails à l'évolution des propriétés mécaniques.

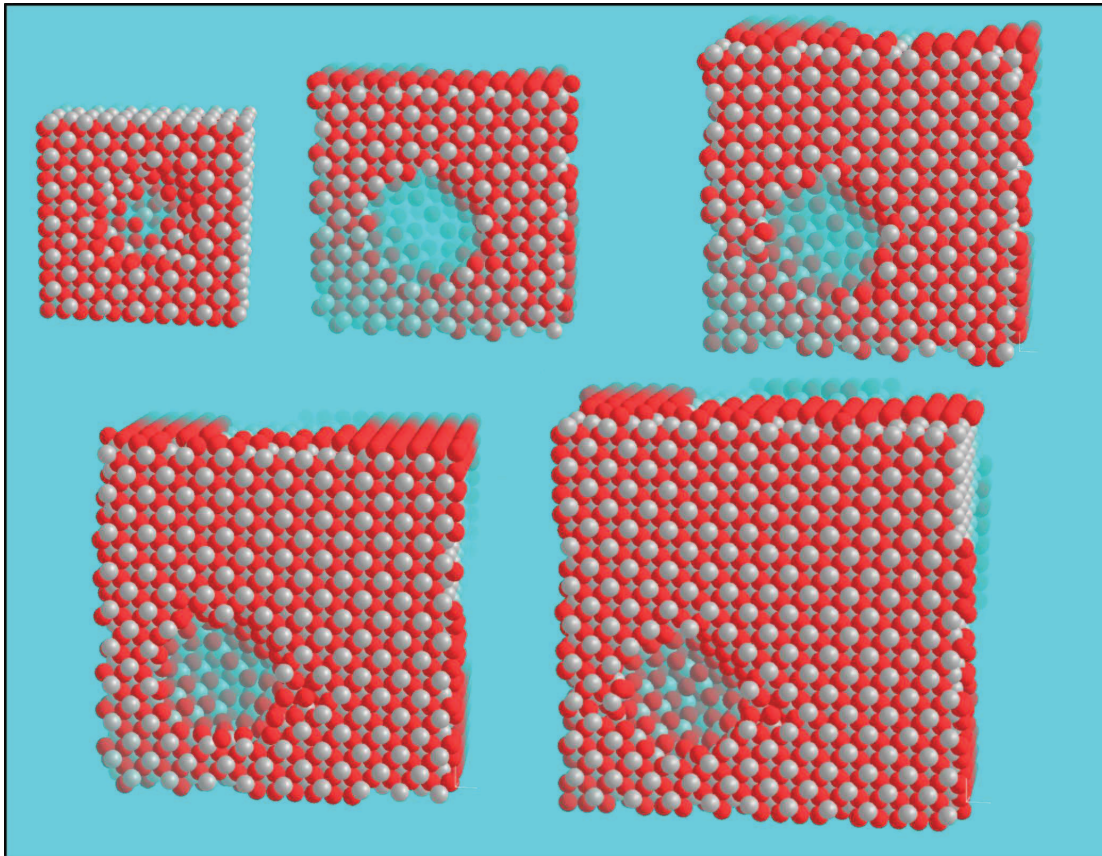


FIG. 3.12 – Représentation des différentes cellules utilisées pour étudier l’impact de la distance des bulles, de la plus petite (en haut à gauche) à la plus étendue (en bas à droite).

### 3.4.1 Etude de l’influence de deux cavités voisines

Le fait de mettre plusieurs cavités dans une cellule a pour incidence de raccourcir les distances entre celles-ci. Il est donc nécessaire de regarder l’impact d’un rapprochement de cavités sur leur surface et sur les propriétés physiques de ces cellules. Pour ce faire nous avons regardé la variation des paramètres de l’état de surface lorsque l’on éloigne une cavité de sa voisine. Ainsi nous avons visualisé la convergence de ces paramètres et ainsi mesuré leurs effets si ils existent. La cellule que nous avons testée est une cellule contenant un cavité de  $10 \text{ \AA}$  à l’intérieur de laquelle les distances entre cavités sont les plus petites que nous ayons modélisées. Pour cette étude, des cellules  $6 \times 6 \times 6$ ,  $7 \times 7 \times 7$ ,  $8 \times 8 \times 8$ ,  $9 \times 9 \times 9$  et  $10 \times 10 \times 10$  ont été créées et un même trou, issu d’une cellule déjà minimisée en énergie (via une trempe et une minimisation d’énergie), a été incorporé, puis ces différents systèmes ont été de nouveau relaxés par la méthode du gradient conjugué (le nombre d’atomes nous l’imposant, cf. figure 3.12). Grâce aux conditions aux limites périodiques, la bulle est répliquée de plus en plus loin d’elle même.

Au vu des résultats du tableau 3.4.1, la structure de la cavité de chaque cellule apparaît comme identique à l’exception de la cellule  $9 \times 9 \times 9$ . Ce résultat confirme l’hypothèse faite précédemment sur l’impact du nombre d’atomes en surface sur les propriétés physiques des cellules. Il n’en demeure pas moins que la proximité des cavités ne jouera aucun rôle dans l’étude qui va suivre.

Cellule	6x6x6	7x7x7	8x8x8	9x9x9	10x10x10
Nb d'atomes	172	174	172	184	177
Rapport U/O	0.87	0.912	0.89	0.917	0.903
Liaisons coupées	111/111	105/107	106/108	114/115	107/109

TAB. 3.8 – Evolution de la structure de surface : nombre d'atomes, stoechiometrie, liaisons coupées, pour différentes distances inter-cavités

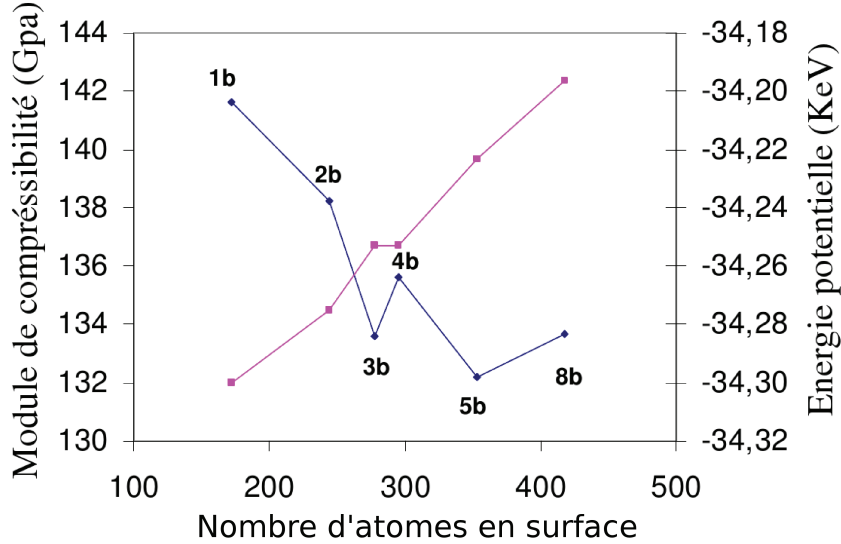


FIG. 3.13 – Impact de la répartition de cavités (b) d'une cellule poreuse ( $f=0.08$ ) sur le module de compressibilité (rose) et sur l'énergie potentielle (bleue).

### 3.4.2 Impact de la répartition de porosité sur les propriétés élastiques du matériau

La variation du module de compressibilité en fonction du nombre de cavités dans la cellule est tracée sur la figure 3.13. Même s'il semble se dégager un fort impact de la surface ( $\sim 10\%$ ) sur les propriétés élastiques, la variation est loin d'être monotone, au contraire de celle de l'énergie potentielle portée sur la même figure. Il n'en demeure pas moins que la modélisation de la porosité ne doit pas se limiter à la prise en compte du seul volume "vide" créé par la cavité, mais doit également inclure l'effet de la surface. Une étude plus détaillée de la structure des cavités lors de la relaxation est nécessaire pour tenter de comprendre ces résultats. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés aux caractéristiques de la surface des cavités qui fera l'objet de la section 3.6.

## 3.5 Coefficient de dilatation thermique

Puisque dans un réacteur nucléaire la température peut atteindre de grandes valeurs ( $>1800$  K en cas d'accident), la dilatation thermique de l' $UO_2$  est une propriété importante à prendre en compte lorsque l'on veut modéliser son comportement. Pour ce faire, nous avons étudié l'impact de

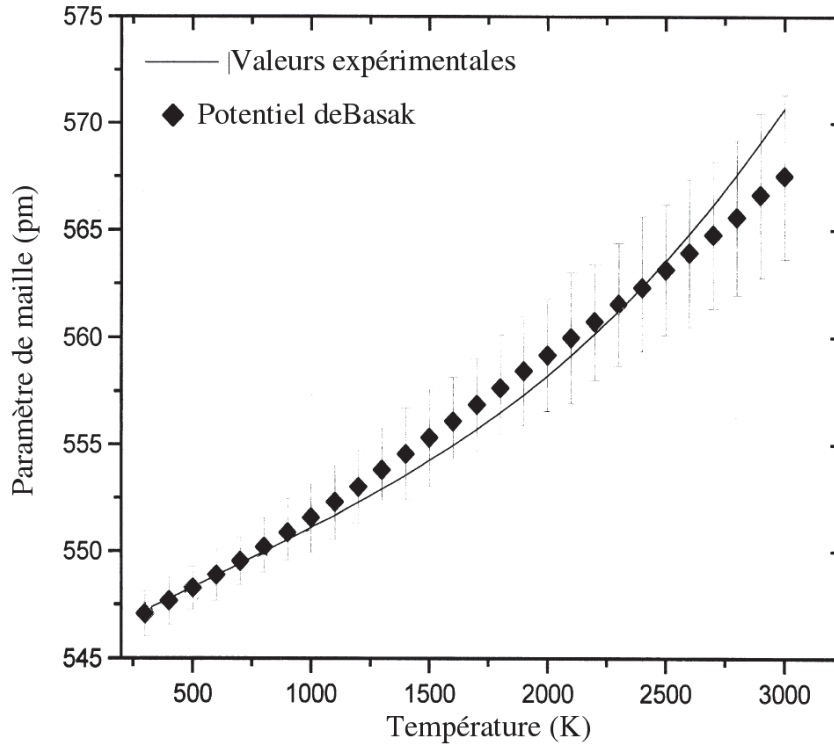


FIG. 3.14 – Variation du paramètre de maille en fonction de la température [12].

la porosité sur le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  par Dynamique Moléculaire dans l'ensemble NPT.

Le potentiel de Basak a été validé en température, notamment sur des calculs de paramètre de maille [12]. L'évolution de ce paramètre en fonction de la température est représentée sur la figure 3.14. Le potentiel de Basak reproduit bien l'effet de la température sur la dilatation thermique. Regardons maintenant l'évolution du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température.

Les coefficients de dilatation thermique en fonction de la température pour des porosités de 0 et 0.12 sont tracés sur la figure 3.15 et sont comparés avec des résultats expérimentaux [108]. Nos résultats par simulations sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus par voie expérimentale mais notre approche ne prédit pas la même évolution. Cela peut être dû à l'anharmonicité qui est généralement insuffisamment décrite par les potentiels de l' $\text{UO}_2$ , incluant celui de Basak. Le choix du système peut également jouer un rôle dans ces résultats puisque nous modélisons un cristal parfait alors que les matériaux réels sont des polycristaux contenant une multitude de défauts.

Si l'on regarde maintenant l'impact de la porosité sur la pente des courbes du coefficient de dilatation thermique (cf. figure 3.16), on voit qu'il n'y a pas de continuité des effets de la porosité : typiquement une porosité de 0.012 a un impact plus fort qu'une porosité de 0.079. Un tel comportement peut être expliqué par des effets prédominants des surfaces des cavités. En effet en augmentant leur taille, le rapport 'surface/volume' diminue (le nombre d'atomes en surface varie en  $R^2$  tandis que ceux dans le volume varient en  $R^3$ ). Ce dernier point sera étudié plus en détails dans la prochaine section.

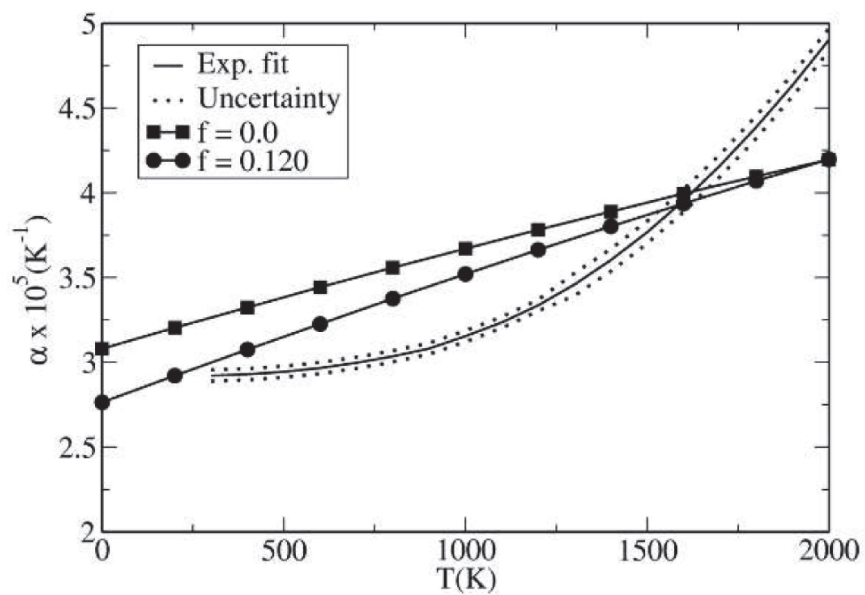


FIG. 3.15 – Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température.

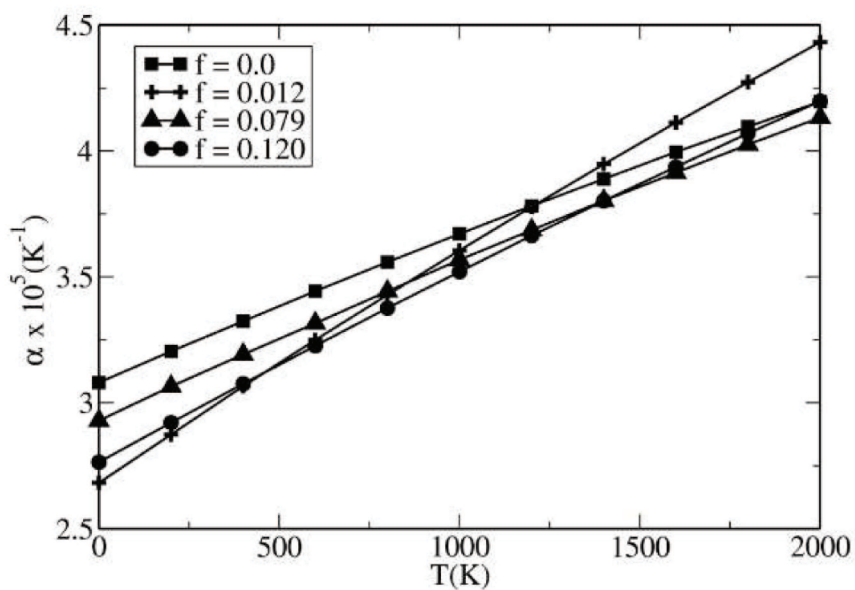


FIG. 3.16 – Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température pour différentes porosités.

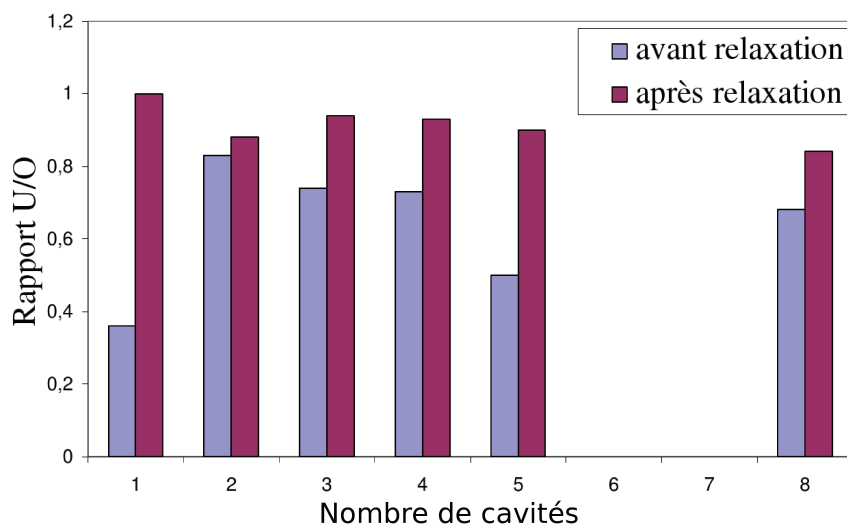


FIG. 3.17 – Stœchiométrie avant et après relaxation pour différentes répartitions de porosité.

## 3.6 Surface des cavités

### 3.6.1 Analyse structurale

La stœchiométrie de la surface des cavités est la principale caractéristique sur laquelle nous nous sommes penchés.

La figure 3.17 présente la stœchiométrie de différentes répartitions de cavités avant et après relaxation. Nous pouvons remarquer que la stœchiométrie de la surface tend vers 1. De par notre méthode de caractérisation de la surface, une augmentation du nombre d'atomes d'uranium traduit un mouvement d'atomes d'oxygène "loin" de leur position initiale. En regardant de plus près la réorganisation structurale des cavités durant la relaxation de la cellule, nous avons pu mettre en évidence la création de lacunes d'oxygène autour de la cavité (cf. figure 3.18). Ces atomes d'oxygène semblent revenir à la surface.

Ce phénomène a également été remarqué de manière bien plus importante lors de la modélisation de surface (100) de la section 3.2.2. Dans ces cellules, des plans entiers d'oxygène ont migré vers la surface lorsque celle-ci ne présentait que des atomes d'uranium. Les figures 3.19 et 3.20 nous montrent l'évolution des plans d'oxygène de chaque côté de la couche avant et après relaxation. Lorsque la surface se termine par une couche d'uranium, une migration du plan d'oxygène le plus proche est observée.

La fonction de distribution radiale de ces cellules permet également d'observer ce phénomène quantitativement (cf. figure 3.21). Le côté de la cellule se terminant par un plan d'uranium correspond aux plus grandes valeurs de  $x$  sur la figure. Les plus proches plans d'oxygène semblent se dépeupler pour alimenter un nouveau plan d'oxygène au delà de la surface d'uranium. Un tel phénomène a également été mis en avant par certains auteurs [109, 110] dans le  $\text{TiO}_2$  et l' $\text{UO}_2$ . Il est intéressant de noter que, dans le cas de l' $\text{UO}_2$ , la prise en compte ou non des transferts de charges conduit à des résultats qualitativement similaires.

D'une façon plus générale, un tel couplage entre reconstruction du plan de surface et distribution de charge a été souvent évoqué à propos des surfaces d'oxyde, en particulier lorsqu'elles sont polaires.

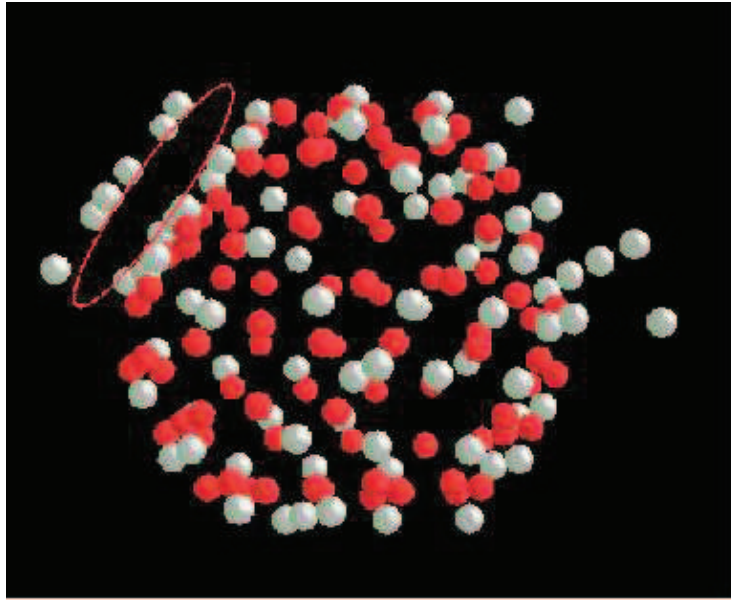


FIG. 3.18 – Surface d’une cavité de  $8\text{\AA}$  : lacunes observées à l’intérieur du cercle rouge.

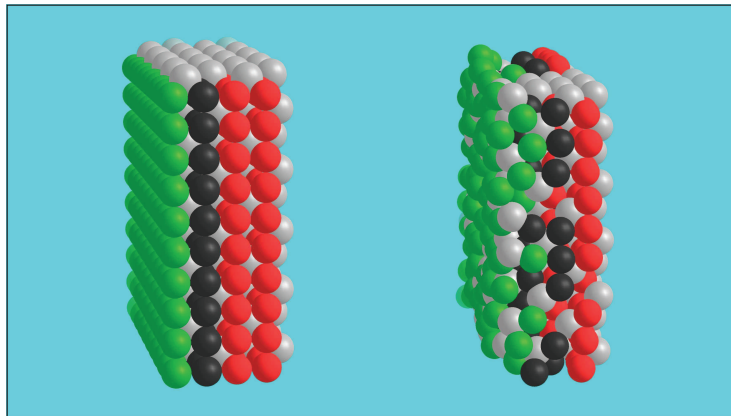


FIG. 3.19 – Cellule contenant une surface (100). Le côté représenté est celui se terminant par une couche d’oxygène avant relaxation (à gauche) et après relaxation (à droite). Les différentes couches d’oxygène ont été colorées afin d’observer plus facilement l’évolution de leur position.



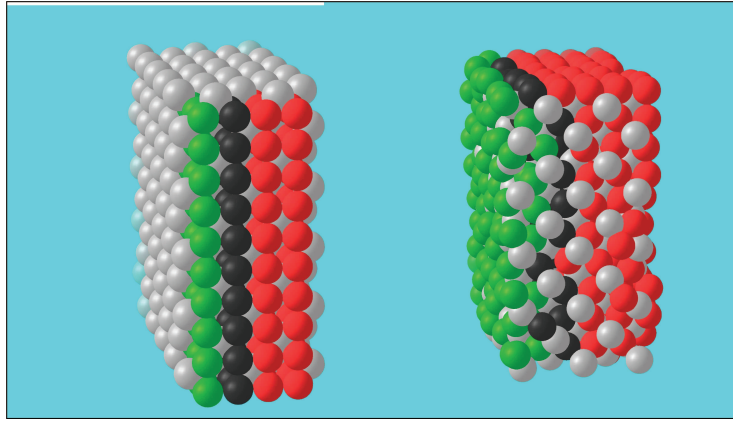


FIG. 3.20 – Cellule contenant une surface (100). Le côté représenté est celui se terminant par une couche d’uranium avant relaxation (à gauche) et après relaxation (à droite). Les différentes couches d’oxygène ont été colorées afin d’observer plus facilement l’évolution de leur position.

Ces phénomènes ont été modélisés et expliqués dans le cadre d’approches couplant méthodes *ab initio* et semi-empiriques [111, 112].

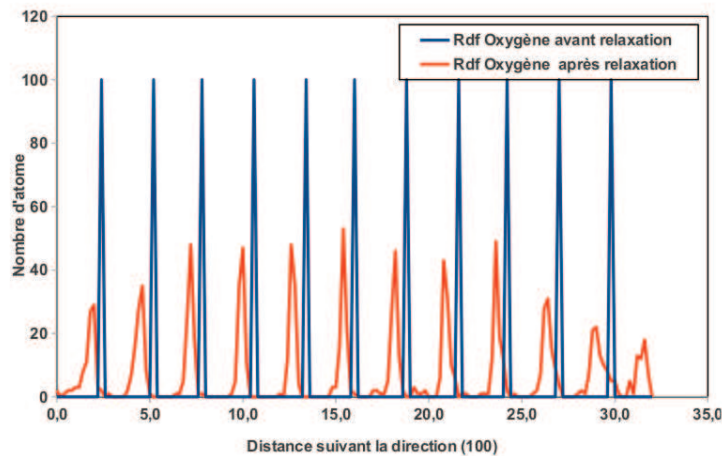


FIG. 3.21 – Répartition des atomes d’oxygène suivant la direction (100) d’un slab (100), relaxé par trempe puis minimisation d’énergie à 0K.

Dans le cadre de notre étude de bulle de gaz, cela pourrait signifier quelque chose de très intéressant : la façon dont nous créons les porosités (suppression de couches concentriques d’atomes dans un système cristallographique parfait) dans nos cellules impose une certaine stœchiométrie initiale en surface. Le système tend à restructurer profondément les surfaces, pas seulement localement, mais par une plus large réorganisation des atomes. Ce point pourrait avoir un grand impact dans le cas où du gaz serait contenu dans la porosité générant de fortes interactions entre la surface de la bulle et le gaz. En effet au delà du type d’interactions mises en jeu (xénon-oxygène ou xénon-uranium) le volume accessible par les atomes de xénon s’en trouverait modifié.

La Dynamique Moléculaire ne permet pas de ”ramener“ des oxygènes se trouvant loin de la surface. Physiquement les atomes d’oxygène peuvent diffuser à travers la matrice jusqu’à la surface

afin de relaxer celle-ci, mais les échelles de temps de ces phénomènes diffusifs sont inaccessibles, qui ne peut que déstructurer les couches en surface pour relaxer la cellule. Nous avons donc besoin d'un nouveau moyen de relaxation dans lequel, par exemple, il serait possible d'intervertir des atomes éloignés. Les méthodes de Monte-Carlo peuvent nous donner accès à une telle relaxation.

### 3.6.2 Étude de la relaxation des nanocavités

#### Protocole de simulation Monte-Carlo

Afin de faciliter la diffusion d'atomes d'oxygène vers l'intérieur de la cavité, il serait utile de pouvoir proposer d'échanger leur position avec des lacunes constitutives de cette cavité. Pour ce faire, nous avons introduit une troisième population de particules : des monolacunes centrées sur les sites dépeuplés lors de la création de la cavité. Un petit nombre de lacunes a aussi été disséminé au sein de la matrice (cf. figure 3.23). Ceci permet d'avoir accès à des événements énergétiquement improbables dans le cas d'un milieu sans défaut (déplétion d'oxygène au profit de la surface par exemple). Cette « astuce » est physiquement fondée puisque dans un cas réel, la surface des nanocavités dans les pastilles d' $UO_2$  peuvent interagir avec des défauts éloignés via des mécanismes de diffusion thermique. Ainsi les simulations Monte-Carlo nous donnent accès à une relaxation plus globale de nos cellules via 2 événements : le déplacement d'atome et l'inversion de positions de deux particules (cf. figure 3.22).

- Le déplacement d'atome permet de translater un atome sur une faible distance (typiquement 1/5 de la distance inter-atomique théorique au maximum) et ainsi de relaxer localement le système ;
- l'interversion des positions de deux atomes, permet une restructuration plus globale, en modifiant notamment la stoechiométrie à la surface des cavités.

Ces deux événements vont nous permettre d'explorer différentes configurations possibles et d'explorer plus largement la surface d'énergie potentielle.

#### 3.6.2.1 Premiers résultats : analyse structurale des cavités

Une cellule 6x6x6 contenant une cavité d'un rayon d'environ 8Å a été relaxée par Monte-Carlo dans l'ensemble NVT à une température de 800K sur 1 000 000 pas. Pour tenter d'observer et de comprendre l'évolution de la structure de la surface des cavités après la relaxation par Monte-Carlo, nous allons nous intéresser à l'évolution de la concentration des atomes et des lacunes autour de la surface.

#### Évolution de la concentration de lacune

La distribution de distance des lacunes situées au centre de la cavité avant et après relaxation est tracée sur la figure 3.24. La distribution de distance représente la quantité de lacunes présentes dans une couche d'épaisseur  $dr$  (ici égale à 2Å) en fonction de la distance au centre de la cavité. Par exemple : dans une couche sphérique à une distance de 5 Å on trouve environ 20 lacunes. Nous pouvons constater qu'à une distance d'environ 7 Å, la quantité de lacunes est plus faible pour la cellule relaxée par Monte-Carlo.

#### Évolution de la concentration en atomes d'uranium et d'oxygène.

La distribution de distances des atomes d'oxygène et d'uranium est tracée sur la figure 3.25. La position des atomes d'uranium ne semble pas avoir été modifiée lors du Monte-Carlo. Le lissage de

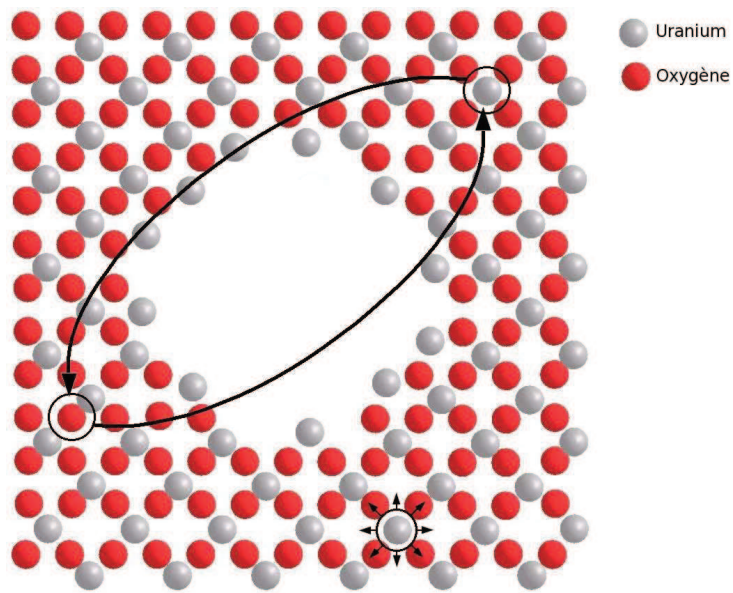


FIG. 3.22 – Schéma des deux événements du Monte-Carlo : déplacement d'atome et inversion de position.

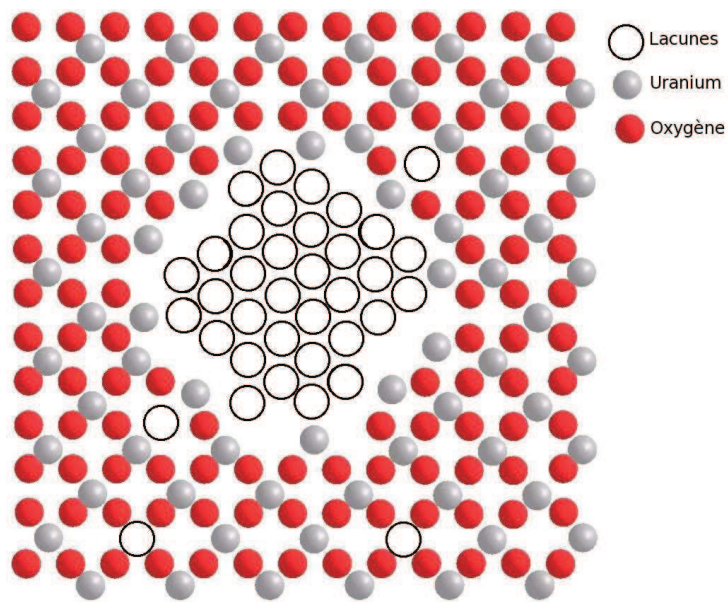


FIG. 3.23 – Schématisation de la prise en compte de lacunes dans le Monte-Carlo.

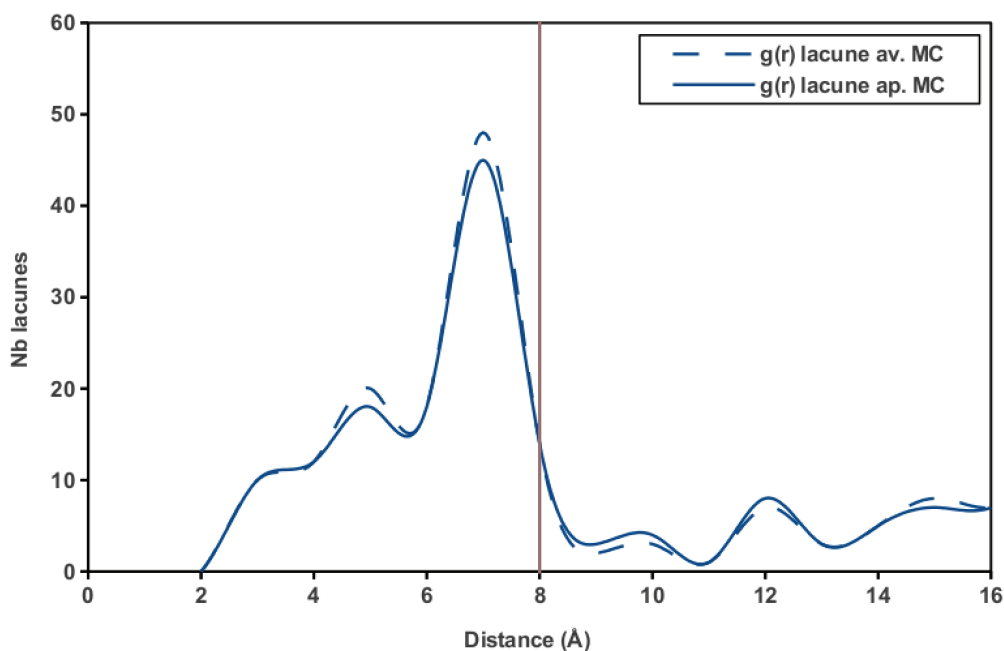


FIG. 3.24 – Evolution de la quantité de lacunes en fonction de la distance au centre de la cavité, avant et après une relaxation par Monte-Carlo. La ligne verticale représente le rayon de la cavité.

la courbe est simplement dû aux événements de « déplacements » d'atomes. En ce qui concerne les atomes d'oxygène, nous constatons que, à l'inverse des lacunes, ils sont plus présents à une distance d'environ 6 à 8 Å pour une cellule relaxée par Monte-Carlo. Rappelons que le rayon de la cavité est de 8 Å. Il semble donc que les atomes d'oxygène aient échangé leur position avec les lacunes au niveau de la surface. Cette tendance avait déjà été observée dans nos simulations en Dynamique moléculaire et est ici corroborée d'une manière plus précise.

Ces résultats restent néanmoins à nuancer : cette simulation Monte-Carlo a été réalisée avec un nombre d'événements relativement faible dû à la longueur du temps de calcul (1 000 000 de pas pour  $\sim 3\,000$  atomes). La question est de savoir si une statistique suffisante a été atteinte et si nos calculs ont véritablement convergé vers un état d'équilibre. Pour y répondre, nous pouvons regarder l'évolution de l'énergie de la cellule au cours du temps (cf. figure 3.26). Si, *a priori*, l'énergie semble convergée, une étude plus précise montre que le système n'a pas atteint son état d'équilibre. L'énergie du système semble osciller autour d'une ligne décroissante, décroissance très certainement liée aux échanges d'atomes qui ont lieu durant la simulation. Il serait donc utile d'augmenter le nombre de pas.

Cela pose cependant un problème relatif aux temps de calcul qui deviendraient excessivement long (de l'ordre de plusieurs mois/années). Pour pallier ce problème une optimisation de l'algorithme du calcul d'énergie peut être envisagée et fait l'objet de la prochaine section.

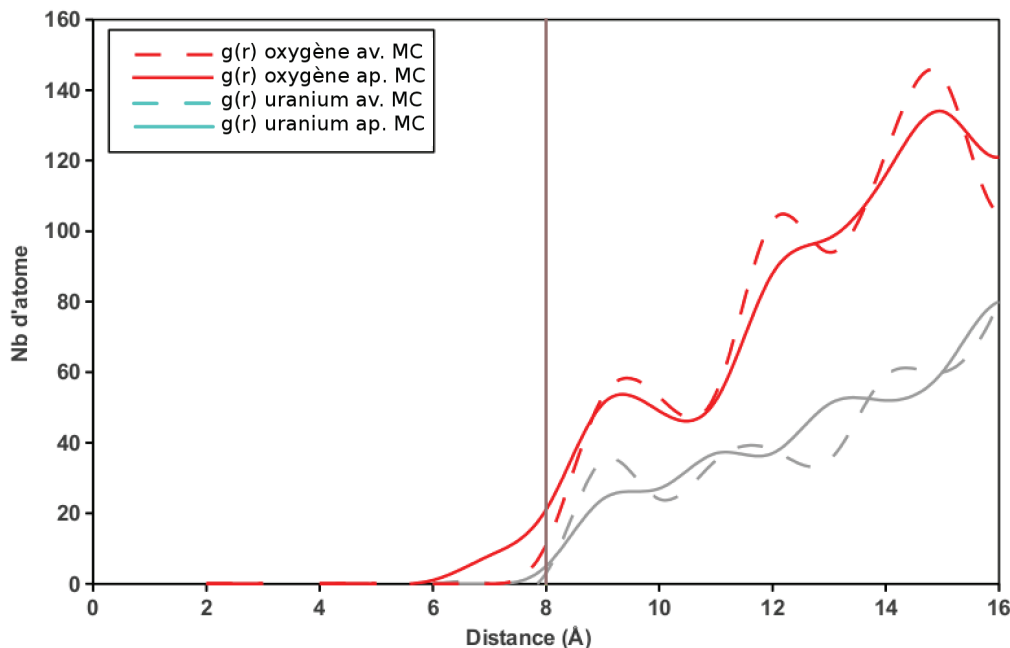


FIG. 3.25 – Evolution de la quantité d’oxygène et d’uranium en fonction de la distance au centre de la cavité, avant et après une relaxation par Monte-Carlo. La ligne verticale représente le rayon de la cavité.

### 3.6.3 Discussion sur les différents algorithmes du calcul d’énergie électrostatique

La quasi totalité du temps de calcul de nos simulations est utilisée pour évaluer l’énergie du système. Afin d’accélérer notre programme Monte-Carlo, il est donc nécessaire de se pencher sur le calcul d’énergie et de comprendre comment le temps est dépensé lors de nos simulations. Comme nous l’avons vu précédemment, nous pouvons séparer l’énergie du système en deux parties : une partie liée aux potentiels de paires et une partie liée aux interactions électrostatiques (somme d’Ewald). La partie électrostatique de l’énergie utilise la majorité des ressources et est responsable de l’essentiel du temps de calcul lors de nos simulations. Ceci est dû au fait que la somme d’Ewald ne permet que le calcul de l’énergie globale du système, en raison de sa composante  $U_{Fourier}$  qui nécessite le passage dans l’espace réciproque (eq. 2.9).

Pour des méthodes de relaxation telles que la Dynamique Moléculaire où il est nécessaire de connaître l’énergie totale du système, cet algorithme est bien adapté. En revanche, pour des simulations Monte-Carlo où les événements ne touchent qu’un faible nombre d’atomes (dans notre cas au maximum deux atomes) seule l’évaluation de la différence d’énergie liée à ces atomes est nécessaire. La méthode d’Ewald au travers du calcul de l’énergie réciproque constitue donc une sérieuse perte de temps dans nos simulations Monte-Carlo. Cette perte est proportionnelle au nombre d’atomes dans la cellule. Avec un calcul d’énergie électrostatique par atome (par exemple sous forme de potentiel de paires), il serait possible de gagner un facteur  $N$  sur le temps de calcul, où  $N$  est le nombre d’atomes. La somme de Wolf permet un tel calcul. Néanmoins la question du terme d’erreur de la somme de Wolf, soulevée dans la section 2.3.2.2, doit être abordée afin de vérifier si la somme de Wolf est compatible avec le calcul d’énergie électrostatique d’une cellule poreuse. C’est là tout l’objet de cette section.

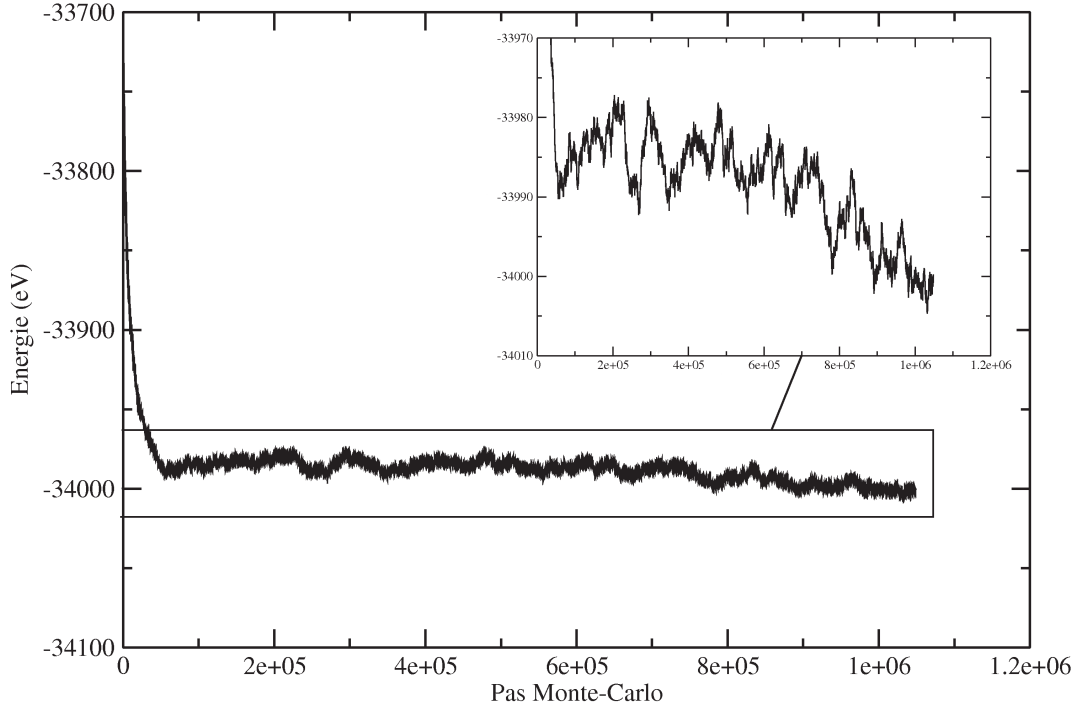


FIG. 3.26 – Evolution de l'énergie de la cellule 6x6x6 contenant une cavité de 8 Å au cours de la relaxation par Monte-Carlo

### 3.6.3.1 Paramétrisation de la sommation de Wolf et évaluation du terme erreur

La paramétrisation de la sommation de Wolf fait intervenir, à l'instar de la sommation d'Ewald, deux paramètres comme nous l'avons vu dans la section 2.3.2.2 :  $R_{cut}$  et  $\alpha$ . Commençons par la paramétrisation de la sommation de Wolf pour une cellule sans cavité. Cette paramétrisation est présentée sur la figure 3.27 .

Nous voyons ici très clairement l'effet du facteur d'amortissement sur les oscillations de l'énergie électrostatique. L'énergie converge d'autant plus rapidement que le facteur est grand. La sommation de Wolf avec sa neutralisation de charge permet, dans le cas d'une cellule parfaite, d'atteindre très précisément l'énergie électrostatique (calculée par la sommation d'Ewald) en utilisant un rayon de coupure plus petit et avec un simple potentiel de paire, rendant ainsi les calculs beaucoup plus rapides. Cependant, pour la plus grande valeur de  $\alpha$ , il faut noter une déviation de la valeur de l'énergie électrostatique atteinte. Cette erreur reste toutefois négligeable ( $\ll 1\%$ ), et n'est pas présente pour des valeurs de  $\alpha$  plus petites. Cette erreur peut être liée au terme négligé dans la sommation de Wolf ou au fait que l'on s'écarte de la paramétrisation optimale. On peut cependant dire que la sommation de Wolf reproduit efficacement le terme d'énergie électrostatique dans nos cellules non poreuses.

Intéressons nous maintenant à la paramétrisation d'une cellule contenant une cavité. Cette paramétrisation est présentée sur la figure 3.28.

Avec cette cellule, bien que la convergence soit très rapide, l'énergie électrostatique de référence n'est pas obtenue et ce quel que soit le facteur d'amortissement utilisé. Ici, l'erreur engendrée par la sommation de Wolf est d'environ 3%. Cette erreur augmente légèrement avec le facteur d'amor-

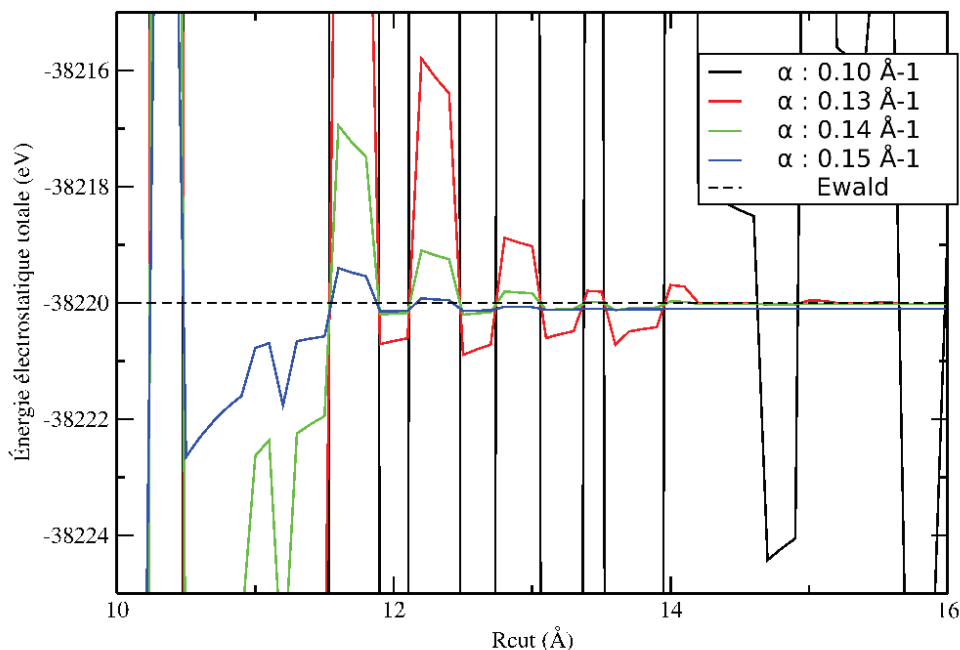


FIG. 3.27 – Paramétrisation d’une cellule sans cavité : Energie électrostatique (eV) en fonction du rayon de coupure (Å) pour différents facteur d’amortissement  $\alpha$  (Å<sup>-1</sup>). La ligne en pointillés correspond à l’énergie électrostatique calculée au moyen de la sommation d’Ewald.

tissement et est liée au dernier terme de l’équation 2.15. Ce terme introduit par l’amortissement nécessaire à l’accélération de la convergence n’est pas pris en compte dans la sommation de Wolf. La seule issue possible pour éliminer cette erreur est donc de ne pas amortir les oscillations de l’énergie électrostatique. Cela nécessiterait malheureusement un rayon de coupure beaucoup plus grand, bien au delà du rayon de coupure maximal que l’on puisse prendre (correspondant à la moitié de la taille de la cellule). Cet effet a déjà été observé dans certaines études considérant des systèmes covalents ou semi-covalents tel que SiC ou SiO<sub>2</sub> [113] et de manière bien plus importante. La question va maintenant être de savoir si cette erreur est acceptable ou non dans le cadre d’une relaxation de la matrice par Monte-Carlo.

### 3.6.3.2 Comparaison sommation d’Ewald et sommation de Wolf pour les simulations Monte-Carlo.

La grandeur pertinente à utiliser pour comparer les deux sommations n’est en réalité pas l’énergie. En effet, dans le cas d’une simulation Monte-Carlo, ce qui va définir l’acceptation d’un événement est la différence d’énergie  $\Delta E$  entre deux configurations. De la même manière, dans une simulation de Dynamique Moléculaire, l’évolution du système est déterminée par les forces présentes entre les atomes. Ces forces sont obtenues par dérivée de l’énergie. D’autres méthodes de relaxation ou de calcul de propriétés physiques font intervenir un calcul de différence d’énergie (comme le calcul de la conductivité thermique par la méthode de Green-Kubo présentée dans le chapitre 4). Pour comparer la sommation d’Ewald et la sommation de Wolf, nous comparerons statistiquement la différence d’énergie lors d’une relaxation par Monte-Carlo et sur un grand nombre

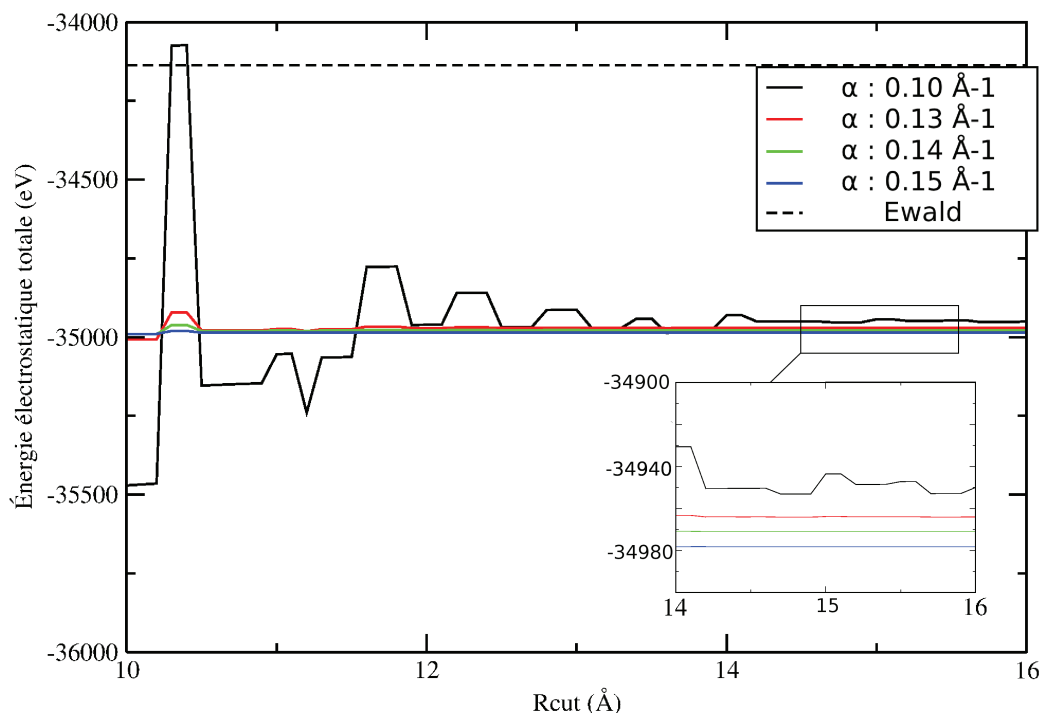


FIG. 3.28 – Paramétrisation d’une cellule contenant une cavité de  $8 \text{ \AA}$  : énergie électrostatique (eV) en fonction du rayon de coupure ( $\text{\AA}$ ) pour différents facteurs d’amortissement  $\alpha$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ). La ligne en pointillés correspond à l’énergie électrostatique calculée au moyen de la sommation d’Ewald.

de pas. Une telle comparaison a déjà été réalisée de manière très poussée et pour des simulations de Monte-Carlo comme pour des simulations de Dynamique Moléculaire[114]. Cette étude a montré que la sommation de Wolf est une alternative viable à la sommation d’Ewald que ce soit pour les simulation de Dynamique Moléculaire ou Monte-Carlo. Cependant cette comparaison a été réalisée sur des systèmes cristallographiquement parfaits sans autre « défaut » que le désordre créé par la température. Ici nous utiliserons deux types de systèmes : des cellules contenant une bulle et un système type « slab » comme utilisé précédemment.

Dans le cas d’un slab, l’écart d’énergie  $\Delta E$  entre deux méthodes est de l’ordre de 10%. De plus, dans près de 10% des événements, le signe de la différence d’énergie  $\Delta E$  est différent. Cela signifie que des événements acceptés n’aurait pas dû l’être (ou inversement). Dans le cas d’une cellule poreuse, l’erreur est de 6% et le nombre d’événements présentant un signe de  $\Delta E$  différent est de 7%. Au vu de ces résultats, il est clair que la sommation de Wolf ne constitue pas un solution efficace et précise dans le cadre de la modélisation de cavités intragranulaires dans l’ $\text{UO}_2$ .

Pour compléter cette comparaison, il est intéressant de se pencher sur les différentes parties de la sommation d’Ewald et de Wolf. En effet en regardant de plus près leurs différents termes, nous pouvons constater de grandes similitudes. Ré-écrivons les équations de ces deux méthodes dans le système d’unités atomiques.

#### Sommation d’Ewald :



$$E_{tot}^{Coulomb} = \sum_{i=1} \sum_{j>i} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \operatorname{erfc}(\alpha r_{ij}) \quad (3.6a)$$

$$- \left( \frac{\alpha}{\pi^{1/2}} \right) \sum_i q_i^2 \quad (3.6b)$$

$$+ \sum_k \frac{\exp(-k^2/4\alpha^2)}{k^2} \left| \sum_i q_i e^{-ik \cdot r_i} \right|^2 \quad (3.6c)$$

**Sommation de Wolf :**

$$E_{tot}^{Coulomb} \approx \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{i<j \\ (r_{ij} < R_{cut})}} \left\{ q_i q_j \left( \frac{\operatorname{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} - \frac{\operatorname{erfc}(\alpha R_{cut})}{R_{cut}} \right) \right\} \quad (3.7a)$$

$$- \left( \frac{\operatorname{erfc}(\alpha R_{cut})}{2R_{cut}} + \frac{\alpha}{\pi^{1/2}} \right) \sum_{i=1}^N q_i^2 \quad (3.7b)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_j \frac{q_i q_j \operatorname{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} \quad (3.7c)$$

Comme nous le voyons, la partie réelle de la sommation d'Ewald 3.6a correspond à la première partie de la sommation de Wolf 3.7a. Le terme :

$$- \frac{\operatorname{erfc}(\alpha R_{cut})}{R_{cut}}$$

provient de la neutralisation de charge utilisée par Wolf pour initier la convergence du calcul d'énergie électrostatique. La partie auto-corrélation 3.6c correspond également à une partie de la sommation de Wolf 3.7b. On y retrouve aussi la neutralisation de charge avec le terme additionnel :

$$\frac{\operatorname{erfc}(\alpha R_{cut})}{2R_{cut}}$$

Pour finir, la partie réciproque de la sommation d'Ewald 3.6c correspond au terme d'erreur 3.7c de la sommation de Wolf comme le montre très bien [86] et [113].

Ceci nous pousse à penser que la sommation de Wolf n'est qu'une sommation d'Ewald dont la partie réciproque est négligée avec une méthode d'accélération de convergence dans la partie réelle, faisant d'elle une méthode efficace pour de grands systèmes où cette partie réciproque est nulle. Il serait intéressant, dans le futur, d'étudier d'autres méthodes, comme la méthode de Yakub [115] ou des moyens de modifier la sommation de Wolf comme l'ont réalisé certains auteurs [113]. Néanmoins, dans la suite de cette étude seule la sommation d'Ewald sera utilisée.



# Chapitre 4

## Impact de nanocavités sur la conductivité thermique

### 4.1 Introduction

Une des plus importantes caractéristiques du combustible est la conductivité thermique. Dans un réacteur nucléaire, elle détermine de quelle manière la chaleur est évacuée du combustible vers le circuit primaire. Ce point est fondamental en régime nominal et accidentel. En effet, lors d'une brusque montée en température, le risque de fusion du combustible et de la gaine est plus important, et assurer le refroidissement du cœur est une nécessité pour la sûreté des réacteurs.

La dépendance en température de la conductivité thermique de l' $\text{UO}_2$  a été largement étudiée, par des moyens expérimentaux et analytiques ( $\text{UO}_2$  vierge fritté) [116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123], mais également par des simulations numériques à l'échelle atomique [103, 13, 124, 125, 11, 126, 127, 128, 104]. En revanche, peu de travaux ont été réalisés pour étudier l'impact de la porosité sur la conductivité thermique. Les travaux précédents font simplement état d'une loi utilisée pour convertir les résultats d'une porosité à une autre [129, 130, 131, 132] et dont les paramètres dépendent de la forme des porosités. Il est donc intéressant de réaliser une étude détaillée de l'impact sur la conductivité thermique non seulement de la fraction poreuse, mais aussi de la répartition de porosité. Par ailleurs, il est également intéressant de regarder de quelle manière nos méthodes de simulations à l'échelle atomique peuvent être employées pour ce type d'étude. Il est à noter que de très récents travaux ont été accomplis et portent sur l'impact de porosités intragranulaires à très basse température, et de porosités intergranulaires à haute température [133, 134]. Nous envisageons dans notre étude de réaliser une exploration plus large et systématique en température de la conductivité thermique des cavités intragranulaires.

Dans le cas des matériaux solides, les mécanismes de diffusion thermique peuvent être multiples. la chaleur peut être soit transportée par les atomes au moyen de vibrations se propageant dans le réseau, soit par les électrons du matériau. Ces mécanismes ont un poids différent suivant le matériau et la gamme de températures étudiés. Par exemple, l'essentiel de la conductivité thermique des métaux est assurée par les électrons de conduction. Pour les matériaux semi-ioniques tels que l' $\text{UO}_2$ , une grande partie de la conductivité thermique est due aux vibrations des atomes et seulement une petite contribution est liée aux électrons [135, 136]. La figure 4.1 montre dans notre cas le rapport de la partie électronique de la conductivité thermique vis-à-vis de la partie phononique. Dans le régime de température qui nous intéresse ( $<1500\text{K}$ ), la partie vibrationnelle de la conductivité thermique est dominante. C'est pourquoi dans la suite de ce chapitre nous ne nous intéresserons qu'à cette

contribution. La gamme de température dans laquelle notre étude sera réalisée correspond à la gamme dans laquelle l'approximation harmonique reste valide (environ la moitié du point de fusion de l' $UO_2$ , soit  $T_{fusion}/2 \sim 1500K$ ).

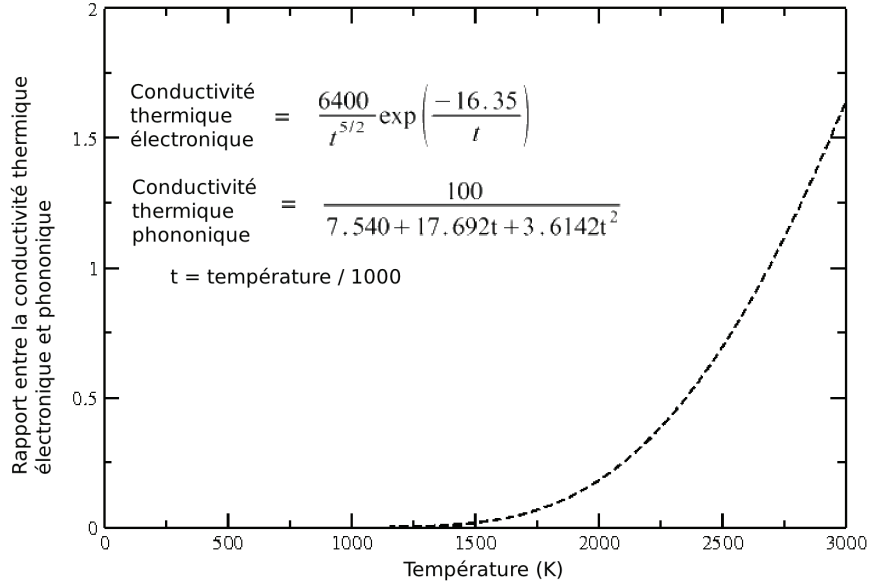


FIG. 4.1 – Rapport de la conductivité thermique électronique par rapport à la conductivité thermique phononique de l' $UO_2$  fritté [117].

Différentes méthodes existent pour évaluer la conductivité thermique des matériaux. Une brève description de trois des méthodes les plus employées sera faite en précisant laquelle sera utilisée et pourquoi. Une description plus détaillée de la méthode choisie sera effectuée par la suite. Ces trois méthodes sont : la méthode de Green Kubo [125, 11, 126, 127, 128, 137] et la méthode dite “directe” [124, 13, 138, 103], qui utilisent toutes deux la Dynamique Moléculaire. La troisième est la méthode cinétique.

#### 4.1.1 Méthode Green-Kubo

Dans un solide à l'équilibre, le flux de chaleur fluctue autour de zéro. Dans la méthode de Green-Kubo, la conductivité thermique est reliée au temps que met le système à dissiper une fluctuation. Cette méthode est valable pour des matériaux isotropes et pour de faibles fluctuations autour de l'équilibre. La conductivité thermique est donnée par :

$$\kappa = \frac{1}{3k_BVT^2} \int_0^\infty \langle \vec{S}(t) \cdot \vec{S}(0) \rangle dt \quad (4.1)$$

$V$  est le volume et  $S$  est le courant d'énergie défini par :

$$\vec{S} = \sum_i e_i \vec{v}_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} \vec{r}_{ij} \vec{f}_{ij} \cdot \vec{v}_i \quad (4.2)$$

où  $\vec{v}_i$  et  $e_i$  sont respectivement la vitesse de l'atome  $i$  et l'excès d'énergie entre une configuration à l'instant  $t$  et la configuration initiale du système,  $\vec{r}_{ij}$  la distance séparant les atomes  $i$  et  $j$ , et  $\vec{f}_{ij}$  la force entre ces atomes. Cette formulation, qui suppose que toutes les interactions sont à deux corps, se révèle complexe à évaluer dans le cadre des systèmes présentant des interactions électrostatiques.

### 4.1.2 Méthode directe

La méthode directe est une méthode "hors équilibre" pour prédire la conductivité thermique d'un système. En imposant un gradient le long d'une direction de la boîte de simulation, et en mesurant dans celle-ci le flux de chaleur résultant, il est possible de calculer la conductivité thermique grâce à la loi de Fourier :

$$\vec{q} = -\kappa \nabla \vec{T} \quad (4.3)$$

où  $\vec{q}$  est le flux de chaleur et  $\nabla \vec{T}$  le gradient de température.

Cette méthode est plus intuitive physiquement que la méthode de Green-Kubo et est analogue aux techniques expérimentales utilisées pour la mesure de la conductivité thermique. Pour bien comprendre les avantages et inconvénients de cette méthode, il est nécessaire de détailler son fonctionnement. La boîte de simulation est divisée en trois zones : une zone dite "chaude", une zone "froide" ainsi qu'une zone "test". Le gradient thermique entre la région chaude et la région froide va induire un flux de chaleur dans la région test (fig : 4.2).

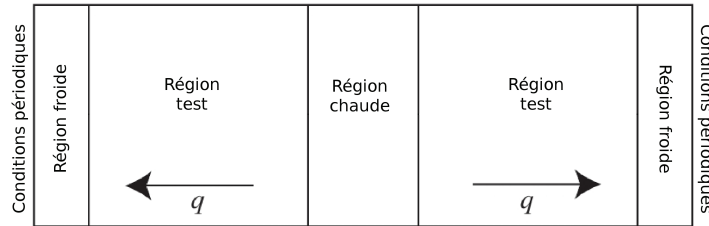


FIG. 4.2 – Fonctionnement de la méthode directe.

La conductivité thermique est déduite directement de la simulation. Il est donc important de bien en définir les paramètres. Etant donné que la conductivité thermique dépend de la température, si le gradient thermique est trop important, les propriétés seront différentes au travers de la boîte de simulation. Une différence de température trop grande entraînera également une réponse non linéaire du système, rendant inutilisable la loi de Fourier, qui nécessite un profil de température linéaire. Par ailleurs, si le gradient de température est trop petit, il sera difficile d'obtenir un calcul précis de la conductivité thermique en raison des fluctuations de température inhérentes au système. Les travaux de Jund [138] et McGaughey [139] détaillent avec précision la méthodologie de cette approche.

La méthode directe présente deux difficultés. La première est une difficulté numérique, liée à la nécessité de gérer indépendamment les vitesses des atomes des trois zones. Cela demande d'imposer trois thermostats différents au système. La deuxième difficulté provient de la sensibilité de la méthode à la taille du système.

### 4.1.3 Conductivité thermique par analyse du spectre de phonons : méthode cinétique

Dans le domaine de température qui nous intéresse, la conductivité thermique de l'UO<sub>2</sub> est déterminée par la dynamique des vibrations des atomes du système. Pour des matériaux cristallins, ces vibrations sont décrites en terme de phonons (voir annexe : Notion élémentaire des phonons). L'énergie thermique est "stockée" dans les modes propres de vibration du réseau et est transmise de proche en proche par excitation de ces modes propres. Dans le cas d'un système cristallin harmonique, les phonons sont délocalisés sur l'ensemble du système. Le transfert d'énergie est donc immédiat et conduit à une conductivité infinie. Dans la théorie cinétique, l'effet des imperfections du cristal et des termes anharmoniques peut être inclus dans un modèle simple en admettant que les phonons se comportent comme des particules qui subissent des collisions et qui sont caractérisées par un libre parcours moyen  $l$ . En terme de phonons, cela revient à considérer des phonons "localisés" dans une région de dimension faible par rapport aux dimensions macroscopiques et grande par rapport à la distance inter-atomique. Ces phonons localisés correspondent à la superposition de modes propres de vecteurs  $\vec{k}$  contenus dans un intervalle  $\Delta k$ .

La conductivité thermique peut être définie comme suit [140] [141] :

$$\kappa = \frac{1}{3}vlC_v \quad (4.4)$$

où  $C_v$  ( $J \cdot K^{-1} \cdot m^{-3}$ ) est la capacité calorifique par unité de volume,  $l$  ( $m$ ) le libre parcours moyen des phonons et  $v$  ( $m \cdot s^{-1}$ ) la vitesse du son dans le matériau.

La conductivité thermique  $\kappa$  dépend analytiquement de la température au travers de la capacité calorifique  $C_v$ , du libre parcours moyen  $l$  et de la vitesse du son  $v$ . Les grandeurs physiques ( $C_v$  et  $v$ ) peuvent être obtenues par une analyse des spectres de phonons du système. Nous possédons les outils numériques nécessaires à la réalisation de cette méthode qui est bien adaptée à nos simulations atomistiques.

La méthode de Green-Kubo et la méthode directe ont été largement utilisées pour étudier la conductivité des matériaux, et conduisent à des résultats similaires [139]. Néanmoins, la méthode directe est plus complexe à mettre en œuvre. La méthode de Green-Kubo, ainsi que la méthode cinétique, nous semblent être plus adaptées pour étudier l'impact de la porosité sur la conductivité thermique de l'UO<sub>2</sub>. La méthode cinétique possède également l'avantage de pouvoir donner une expression analytique de la conductivité thermique en fonction de la température, contrairement à la méthode de Green-Kubo qui ne permet de la calculer qu'à une température et une configuration données. De plus, des difficultés subsistent quand à l'évaluation de  $\vec{S}$  dans l'équation 4.1 liées à la sommation d'Ewald utilisée pour modéliser les interactions électrostatiques. Nous utiliserons donc la méthode cinétique dont nous allons présenter les détails dans la prochaine section.

Notons que la méthode cinétique a déjà été utilisée pour évaluer la conductivité thermique de matériaux poreux [141], mais en considérant la chaleur spécifique et la vitesse du son constantes. Nous la généraliserons ici en prenant en compte la variation de ces grandeurs en fonction de la température et de la porosité.

## 4.2 Détails sur la méthode cinétique : méthodologie et utilisation

Comme nous venons de le voir, la conductivité thermique peut être reliée à trois grandeurs physiques. Toute la question va être de trouver de quelle manière évaluer ces trois grandeurs et de

quelle manière celles-ci dépendent de la température et de la porosité. Cette section a pour but de répondre à ces questions.

#### 4.2.1 Capacité calorifique : étude en présence de cavités

L'étude de l'impact de la porosité sur la capacité calorifique est réalisée en la calculant pour des cellules contenant différents taux de porosité.

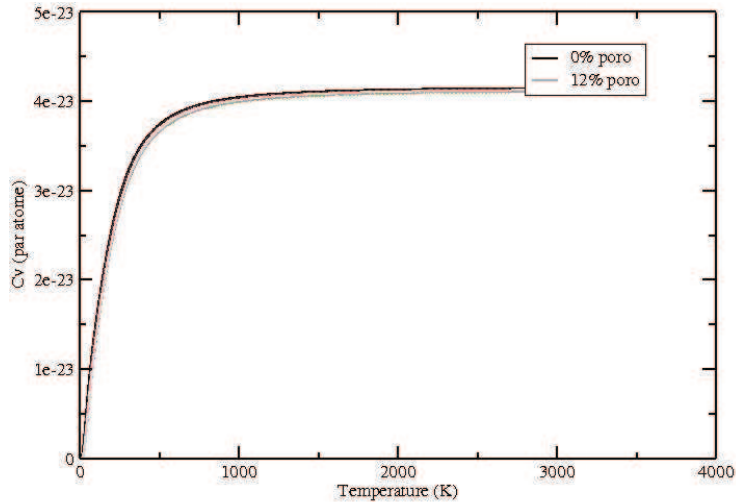


FIG. 4.3 – Capacité calorifique par atome à volume constant ( $J \cdot K^{-1}/at$ ) en fonction de la température pour deux valeurs extrêmes de porosité dans le cas d'une cellule  $6 \times 6 \times 6$  contenant une cavité unique ( $10 \text{ \AA}$ ).

La porosité n'a qu'un effet limité sur la capacité calorifique (environ 3%, cf. figure 4.3 et 4.4). Cela peut s'expliquer par le fait que la désorganisation des atomes près de la surface ne modifie que faiblement la densité d'états vibrationnels (DOS) du système total. Les atomes susceptibles d'avoir des états vibrationnels perturbés sont les atomes ayant des liaisons coupées à la surface de la cavité. Ces atomes sont en faible nombre et ne contribuent que modérément à la DOS totale de la cellule. Pour nous en assurer, nous avons réalisé une étude comparative des DOS de cellules sans et avec cavités.

#### Etude vibrationnelle : spectre de phonons

Un certain nombre de propriétés thermodynamiques (chaleur spécifique, déplacement moyen...) des cristaux est directement lié au spectre de phonons du système (voir équation 2.55). Ici, nous réaliserons le calcul de ce spectre à la fois en l'absence (cf. figure 4.5) et en présence d'une cavité (cf. figure 4.6), dans le but d'étudier les possibles effets de la surface des cavités et de mieux comprendre ces effets sur la chaleur spécifique. En effet une modification du spectre de phonon (décalage, élargissement, ...) peut induire une modification du comportement thermomécanique du combustible.

Les figures 4.5 et 4.6 permettent de mettre en évidence deux zones importantes : le pic des basses fréquences de la courbe est représentatif des vibrations des atomes d'uranium, tandis que le pic des hautes fréquences représente les vibrations des atomes d'oxygène. La création d'une surface dans une cellule parfaite d' $UO_2$  modifie le spectre de vibration du système. En effet nous pouvons

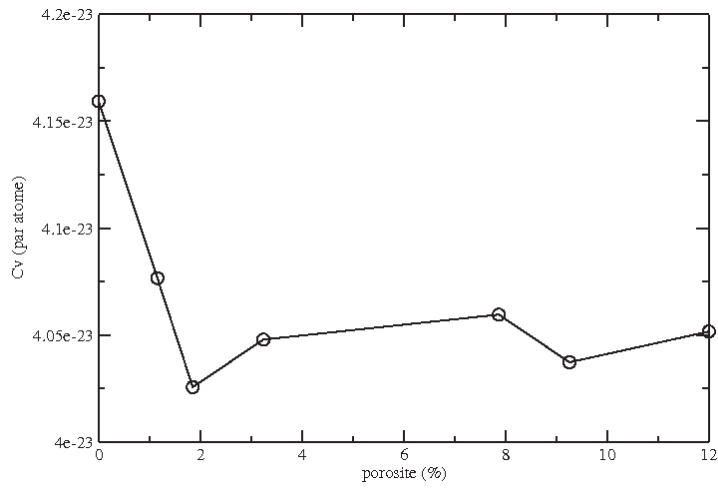


FIG. 4.4 – Capacité calorifique par atome à volume constant en fonction de la porosité pour une température de 1200K ( $J \cdot K^{-1}/at$ ) dans le cas d'une cellule 6x6x6 contenant une cavité unique.

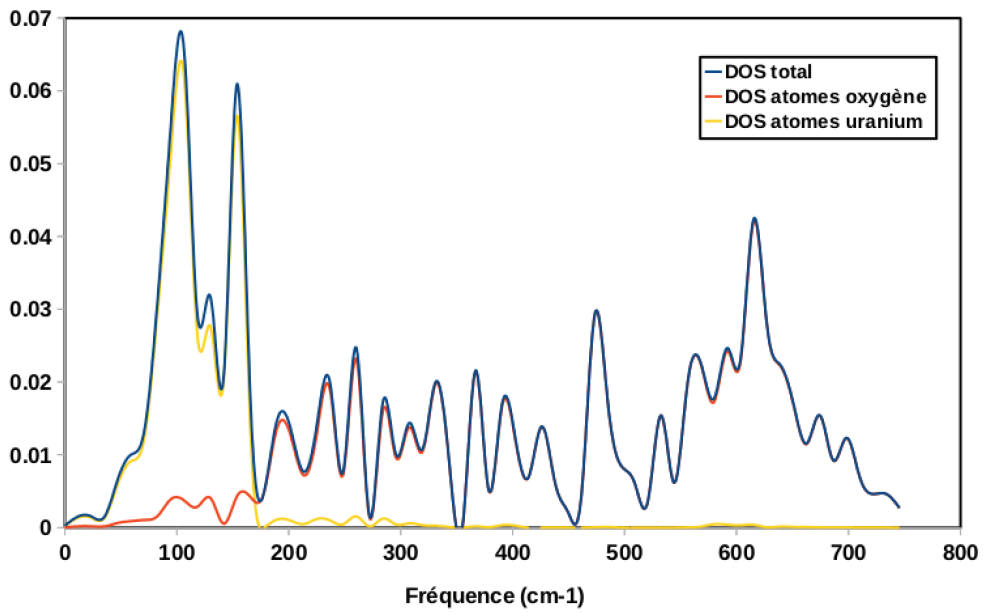


FIG. 4.5 – Densité d'état (DOS) vibrationnelle, système  $UO_2$  parfait.



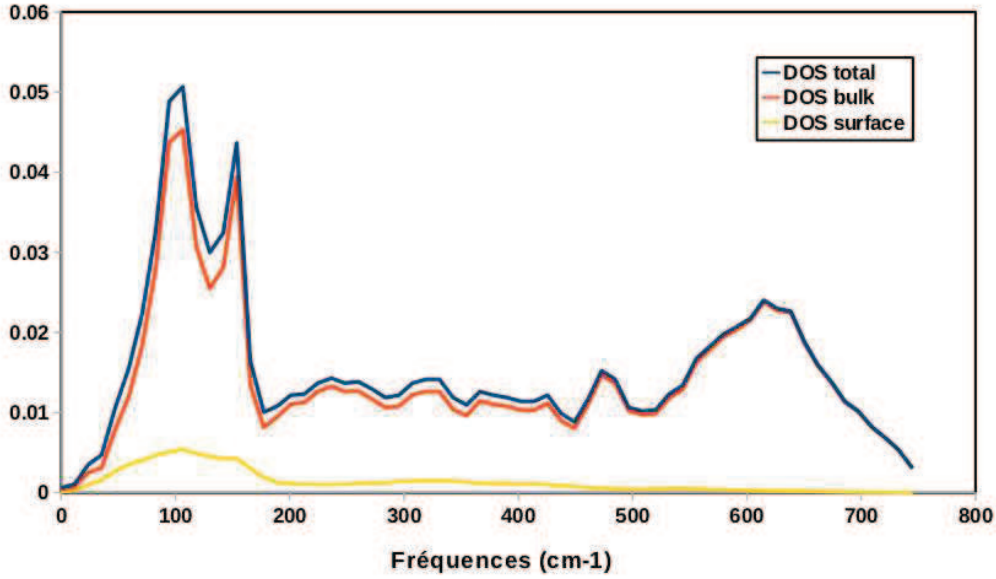


FIG. 4.6 – Densité d’états (DOS) vibrationnels liée à la surface d’une cavité (bleu) surperposée à la DOS de la partie bulk (orange) ainsi que celle liée à la surface de cette cavité (rouge).

observer sur la figure 4.6 (courbe bleue) d’une part un lissage du spectre, probablement dû à la désorganisation des atomes dans la cellule, d’autre part une homogénéisation des intensités des pics du spectre.

Le spectre de phonons de la cellule contenant une cavité peut être divisé en deux parties distinctes : une contribution liée aux atomes contenus dans la matrice  $\text{UO}_2$  dits de “bulk” et une contribution liée aux atomes à la surface de la porosité. Or le spectre obtenu dans la figure 4.6 (courbe bleue) est le spectre total de la cellule. Afin de pouvoir identifier la partie “surface”, nous devons séparer les deux contributions du spectre total. Le code de calcul GULP permet de projeter les densités d’états sur un certain groupe d’atomes. En reprenant la définition d’un atome de surface utilisée dans la section précédente, il est possible d’isoler les contributions de surface (courbe jaune de la figure 4.6) et de volume (courbe rouge de la figure 4.6).

Plusieurs observations peuvent être faites. D’une part, les densités d’états de “bulk” ne sont pas rigoureusement celles d’une cellule parfaite. Cela implique un effet profond de la surface, qui se “propage” à l’intérieur même du matériau. D’autre part, la partie surface semble être amputée des modes propres de vibrations des atomes d’oxygène, confirmant à nouveau la modification de la stœchiométrie de la surface. Un décalage global vers les plus basses fréquences des DOS est typique de systèmes présentant des liaisons coupées. Cette partie surface ne représente qu’environ 8% du spectre total et seulement aux basses fréquences c’est à dire aux énergies les plus basses, ce qui explique le faible impact de la présence de cavité sur la chaleur spécifique.

Ayant isolé les contributions à la DOS des atomes de surface et de “bulk”, nous pouvons maintenant calculer le  $C_v$  lié à ces deux populations. La figure 4.7 représente ces deux contributions surface/bulk en fonction de la température ainsi que leur différence. Cette différence est négligeable à haute température et maximale autour de  $\sim 150\text{K}$  ( $\sim 0.35 \theta_d$  où  $\theta_d$  est la température de Debye de notre matériau [142], à comparer au  $0.18 \theta_d$  observé sur d’autres systèmes [102]) où elle représente alors 16% du  $C_v$  total. Le  $C_v$  lié à la surface des bulles devient négligeable à haute température

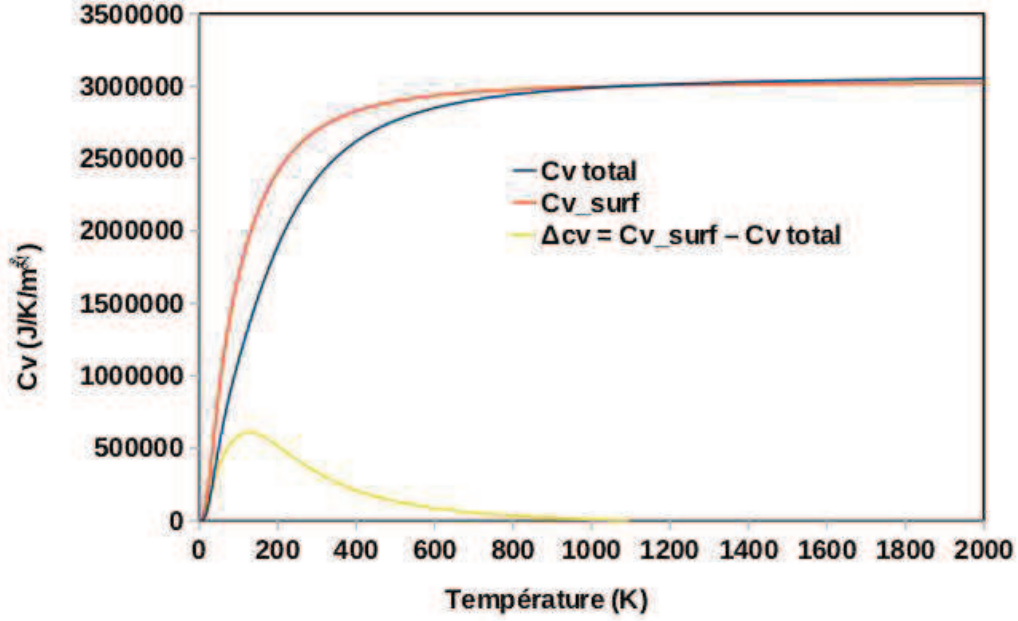


FIG. 4.7 – Capacité calorifique par atome à volume constant en fonction de la température pour différentes populations d’atomes dans une cellule poreuse (cellule 6x6x6 avec une cavité de 10 Å).

(<1% à partir de 800K). Dans notre cas, le nombre d’atomes en surface est de l’ordre de 10%, il faut donc pondérer cet effet par le taux d’atomes en volume par rapport à la surface.

Il faut également souligner que la capacité calorifique calculée plus haut est une capacité calorifique par atome. La grandeur pertinente utile dans l’équation 4.4, et qui caractérise nos cellules, est la capacité calorifique par unité de volume. Dans un système poreux, la densité d’atomes est plus basse que celle d’un système cristallin parfait. La capacité calorifique par unité de volume va donc décroître linéairement avec la densité. Ainsi, au premier ordre, en supposant l’absence de variation de volume et en négligeant la variation des atomes dits de bulk par rapport à ceux du cristal parfait, la capacité calorifique volumique d’un système poreux ( $C_{v(poreux)}$ ) peut être exprimée à partir de la capacité calorifique d’un système cristallin parfait ( $C_{v(cristal)}$ ) grâce à une simple règle de proportionnalité par rapport à la porosité  $f$  :

$$C_{v(poreux)} = C_{v(cristal)} * (1 - f) \quad (4.5)$$

#### 4.2.2 Evaluation de la vitesse du son : étude en présence de cavités

De même que dans la section relative à la capacité calorifique, l’étude de la variation de la vitesse du son en fonction de la porosité sera réalisée en calculant cette vitesse dans des cellules de porosités différentes selon les deux méthodes décrites précédemment.

La figure 4.8 montre que l’évolution de la vitesse du son en fonction de la porosité est quasi linéaire. De plus, les trois approches de calcul de  $V_{son}$  donnent des résultats similaires. Ce résultat rejoint les précédents travaux de cette thèse dans lesquelles l’évolution des propriétés élastiques en fonction de la porosité en température a été étudiée [143]. En effet, ces travaux ont montré que la

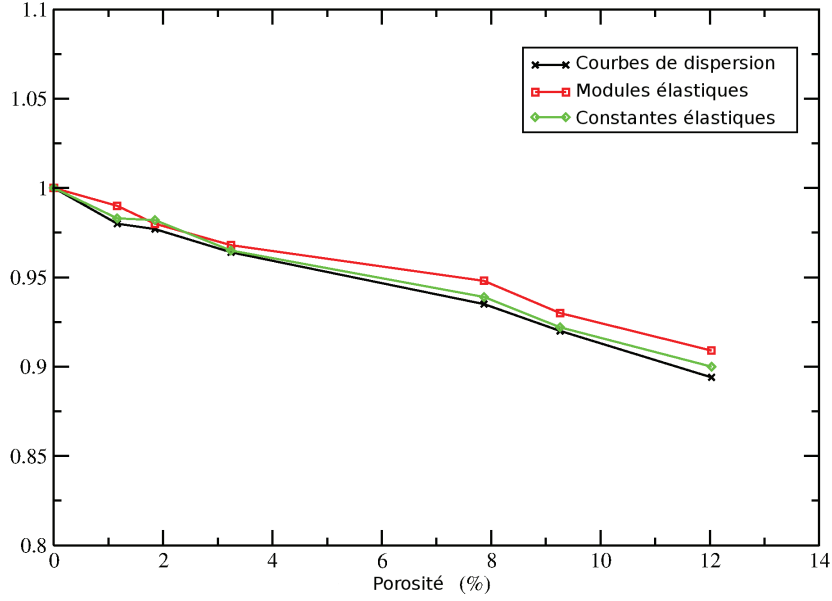


FIG. 4.8 – Vitesse du son renormalisée en fonction de la porosité.

dépendance en porosité et en température des constantes élastiques peut être approchée par une fonction affine avec une précision comprise entre 1 et 2%.

$$C_{11} = 408.64 - 0.030T - 10.1f \quad (4.6)$$

$$C_{44} = 59.73 - 0.0073T - 1.3f \quad (4.7)$$

Cette approche permet donc de relier analytiquement la vitesse du son à la température et la porosité. En effet, on peut insérer ces expressions des constantes élastiques dans celles de la vitesse du son (voir les expressions 2.50 et 2.51) pour obtenir une expression  $v_{son} = f(T, \rho)$  :

$$V_{son} = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{408.64 - 0.030T - 10.1f}{\rho_{bulk} * (1 - f)}} + \frac{1}{3} \sqrt{\frac{59.73 - 0.0073T - 1.3f}{\rho_{bulk} * (1 - f)}} \quad (4.8)$$

où  $\rho_{bulk}$  est la densité du matériau non poreux.

### 4.2.3 Libre parcours moyen

Lorsque l'on parle de libre parcours moyen ( $l$ ), il est nécessaire d'introduire au préalable la notion de collision. Nous avons vu dans le chapitre 1 que l'on pouvait assimiler les phonons à des quasi-particules. Ces particules peuvent entrer en collision les unes avec les autres. Le libre parcours moyen d'un phonon est la distance moyenne que parcourt cette quasi-particule entre deux collisions. Nous distinguerons différents types de collisions qui contribueront indépendamment au libre parcours moyen total.

- les collisions phonon-phonon notées  $l_{ph-ph}$  ;

- les collisions phonon-défaut notées  $l_d$  ;
- les collisions phonon-interface notées  $l_b$ .

Le libre parcours moyen total peut être exprimé comme suit :

$$\frac{1}{l} = \frac{1}{l_{ph-ph}} + \frac{1}{l_d} + \frac{1}{l_b} \quad (4.9)$$

#### 4.2.3.1 Libre parcours moyen lié aux collisions phonon-phonon et phonon-défaut

Dans la littérature, les données de libre parcours moyen  $l_{ph-ph}$  de l' $UO_2$  sont rares [144, 145]. De plus l'essentiel des travaux portant sur le calcul du libre parcours moyen  $l_{ph-ph}$  font état d'expressions paramétrées. Ces études utilisent des données de conductivité thermique existantes pour ajuster l'expression cinétique (eq.4.4) et obtenir ainsi le libre parcours moyen  $l_{ph-ph}$  [146, 147, 148, 149, 144, 145]. Ceci pose un problème puisque, à l'inverse, nous souhaitons pouvoir obtenir le libre parcours moyen et ainsi calculer la conductivité thermique. Il est toutefois possible d'utiliser la méthode de Green-Kubo ou la méthode directe pour calculer la conductivité thermique dans un système  $UO_2$  purement cristallin (sans porosité), ou bien utiliser des données expérimentales de conductivité thermique d' $UO_2$  cristallographiquement parfait et évaluer ainsi le libre parcours moyen  $l_{ph-ph}$ . Malheureusement, de telles données sont inexistantes à notre connaissance.

Notons ici un point d'une grande importance. Les données expérimentales de conductivité thermique, que l'on peut trouver dans la littérature, ont été mesurées sur de l' $UO_2$  vierge, matériau polycristallin contenant de nombreux défauts (lacunes, dislocations etc...). De même, les simulations atomistiques utilisent des potentiels ajustés, pour rendre compte de propriétés physiques expérimentales liées à de l' $UO_2$  vierge fritté. En utilisant ces données nous aurions accès à un libre parcours moyen intrinsèque ( $l_{int}$ ) décrivant les interactions phonon-phonon et également phonon-défaut et décrivant donc le dioxyde d'uranium vierge fritté. L'utilisation de données expérimentales liées à de l' $UO_2$  vierge fritté rend donc cette étude plus adaptable à des cas réalistes. Ainsi, en utilisant ce libre parcours moyen intrinsèque, nous pourrions étudier l'impact des cavités intragranulaires sur de l' $UO_2$  réaliste. On peut réécrire le libre parcours moyen comme suit :

$$\frac{1}{l_{int}} = \frac{1}{l_{ph-ph}} + \frac{1}{l_d} \quad (4.10)$$

Ce libre parcours moyen a été calculé par voies expérimentale et théorique [144, 145]. Ces deux approches conduisent à un  $l_{int}$  compris entre 1 et 10 nm pour des températures comprises entre 100 et 1000K.

En utilisant les données de conductivité thermique d'une cellule non poreuse évaluées par des simulations atomistiques utilisant le potentiel de Basak, il est possible d'obtenir la variation de  $l_{int}$  en fonction d'un plus large domaine de température (cf. figure : 4.9) sur lequel il est possible d'ajuster une expression analytique attendue à haute température :

$$l_{int} = a_0 * exp(a_1/T) \quad (4.11)$$

où  $a_0$  et  $a_1$  sont des paramètres évalués respectivement à  $4.94 \cdot 10^{-9} m^{-1}$  et  $678.0 \cdot m^{-1}$  et  $T$  est la température.

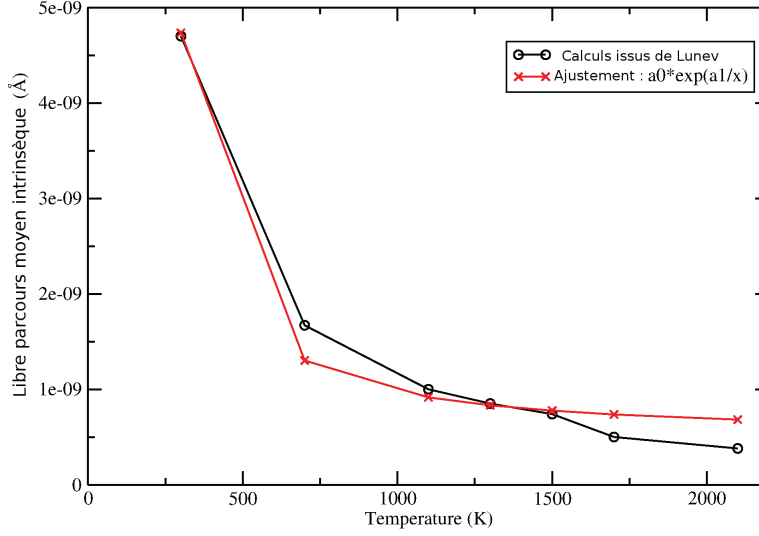


FIG. 4.9 – Libre parcours moyen intrinsèque en fonction de la température : ajustement sur des données théoriques [104].

#### 4.2.3.2 Libre parcours moyen lié aux collisions phonon-interface

Dans un système présentant des interfaces telles que la surface des cavités, un nouveau processus collisionnel apparaît, les phonons pouvant être diffusés par l'interface cavités/matrice. Plusieurs expressions ont été proposées pour le calcul du libre parcours moyen dû à la présence d'interface dans un système [150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158]. Toutes sont proportionnelles au libre parcours moyen dans la limite de Casimir [159, 160, 161, 162]. Dans cette étude nous considérerons l'expression suivante :

$$l_b = d_i/2$$

où  $d_i$  correspond à la distance entre deux interfaces, c'est à dire à la distance entre la surface de deux cavités. Dans une cellule de taille connue, la distance entre deux cavités est liée au rayon de ces cavités ( $R_b$ ) et à leur distribution  $\rho_{bulle}$  ( $m^{-3}$ ). En évaluant le volume "libre" autour d'une cavité et en considérant que ce volume est un cube (cf. figure 4.10), il est facile de relier analytiquement  $l_b$  au rayon et à la distribution de cavités.

$$l_b = \left( \frac{1}{\rho_{bulle}} \right)^{1/3} - 2R_b \quad (4.12)$$

C'est donc sur ce dernier paramètre que l'influence de la porosité va être la plus grande et la plus directe. Dans un cas réaliste avec une densité de cavité de  $0.5 - 1.0 \cdot 10^{24} m^{-3}$  et pour des tailles de cavités de l'ordre du nanomètre [55], le libre parcours moyen est d'environ 7 nm, ce qui est l'ordre de grandeur du  $l_{int}$ . Nous pouvons donc penser que les porosités intragranulaires vont

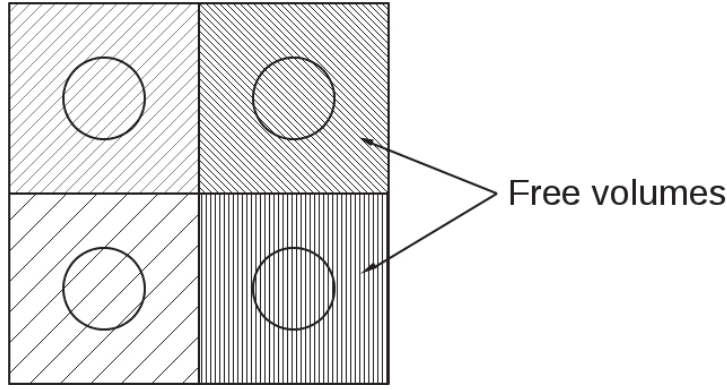


FIG. 4.10 – Volume libre que peut occuper une cavité.

avoir une part importante dans la conductivité thermique de l' $UO_2$ .

### 4.3 Comparaison de l'approche cinétique avec des méthodes d'homogénéisation

Les méthodes de micromécanique [163] utilisent l'équation de Maxwell pour évaluer l'impact de la porosité sur la conductivité thermique :

$$\kappa^{poreux} = \kappa^{cristal} \frac{1-f}{1+\beta f} \quad (4.13)$$

où,  $\kappa^{cristal}$ ,  $\kappa^{poreux}$  sont respectivement les conductivités thermiques du matériau parfait et poreux et  $\beta$  est un facteur géométrique dont la valeur vaut 0.5 pour des porosités de forme sphérique. On attribue également cette équation à Eucken. Les porosités considérées sont des cavités éloignées sphériques n'interagissant pas les unes avec les autres. Nous pouvons comparer cette expression avec notre approche cinétique en nous plaçant dans les mêmes conditions.

En utilisant l'expression cinétique, le rapport des conductivités thermiques du système poreux s'écrit :

$$\frac{\kappa^{poreux}}{\kappa^{cristal}} = \frac{1/3 * C_v^{poreux} * v^{poreux} * l^{poreux}}{1/3 * C_v^{cristal} * v^{cristal} * l^{cristal}} \quad (4.14)$$

Dans de telles conditions, la dépendance en porosité des constantes élastiques de l' $UO_2$  a été évaluée dans certains travaux ([79, 164]). Les constantes élastiques peuvent être exprimées ainsi :  $C_{ij}^{poreux} \sim (1-2f)C_{ij}^{cristal}$ .

Ceci nous permet, en utilisant les expressions 2.50 et 2.51 dans le cas de milieux dilués, de connaître la variation de la vitesse du son en fonction de la porosité :  $v^{poreux} \sim v^{cristal} * (1-f/2)$ . Précédemment nous avons pu également montrer que la dépendance du  $C_v$  volumique en porosité était linéaire (eq. 4.5) :  $C_v^{poreux} = C_v^{bulk} * (1-f)$ .

Au final, en combinant ces expressions et en négligeant les termes d'ordre 2 ou supérieur ( $f^2$ ,  $f^3 \dots$ ) nous obtenons :

$$\frac{\kappa^{poreux}}{\kappa^{cristal}} \sim (1-f) * (1 - \frac{1}{2}f) * \frac{l^{poreux}}{l^{cristal}} \sim \frac{1-f}{1+\beta f} * \frac{l^{poreux}}{l^{cristal}} \quad (4.15)$$

Pour des cavités très éloignées le libre parcours moyen dominant est le  $l_{ph-ph}$  qui ne depend pas de la porosité. Nous avons donc  $l^{poreux} = l^{cristal}$ .

Ce résultat montre bien que la méthode cinétique est capable de reproduire le comportement de la conductivité thermique des matériaux poreux dans la limite d'un milieu dilué ( $l^{poreux} = l^{cristal}$ ). De plus, contrairement aux méthodes micromécaniques, notre approche prend également en compte les effets de surface (liés aux interfaces) via le libre parcours moyen.

Nous pouvons comparer quantitativement notre expression de la conductivité thermique en fonction de la porosité avec celle issue de modèles micromécaniques [163] :

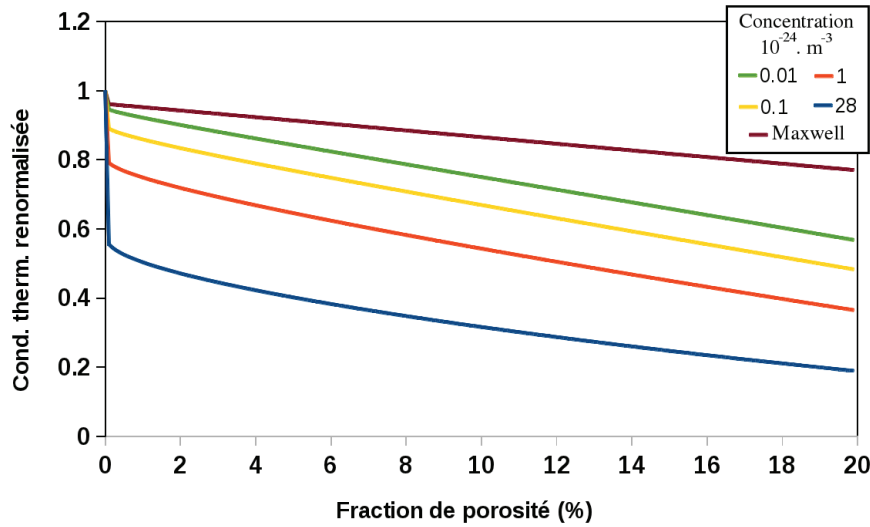


FIG. 4.11 – Conductivité thermique en fonction de la porosité pour différentes concentrations de cavités et comparaison au modèle micromécanique. La concentration de bulles intragranulaires expérimentalement observée est de 0.5 à 1.0  $10^{-24} \cdot m^{-3}$  [55].

La figure ?? représente l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la porosité pour différentes densités de cavités. Comme nous pouvons le voir, il y a une diminution dramatique de la conductivité thermique lorsque la densité de cavités est prise en compte (c'est à dire pour des porosités supérieures à 0). Ceci décrit l'apparition de la contribution du libre parcours moyen  $l_b$  dans nos calculs. Cette décroissance est plus douce pour de faibles densités de cavités. En effet, notre expression tend à se rapprocher de celle de Maxwell précédemment décrite. Après le "coude" dû à la présence des cavités, un régime quasi-linéaire s'établit, dont le coefficient directeur est donné dans le tableau 4.1.

Concentration ( $10^{-24} \cdot m^{-3}$ )	10.0	0.1	0.001	Maxwell
Coefficient directeur	-0.0108	-0.0136	-0.0155	-0.015

TAB. 4.1 – Evolution des coefficients directeurs du régime linéaire de l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la porosité.

Le coefficient directeur de ces courbes montre de manière plus quantitative que la méthode cinétique reproduit bien l'expression de Maxwell pour des milieux très dilués. Afin de bien comprendre l'impact de la densité de cavités sur la conductivité thermique, il est intéressant de porter l'ordonnée à l'origine de l'ajustement précédemment effectué en fonction de la concentration de cavités. Nous obtenons ainsi sur la figure 4.12 l'impact de la distribution de cavités sur la conductivité thermique. Nous voyons ici plus clairement la décroissance importante de la conductivité thermique dès qu'une concentration de cavité apparaît, l'effet s'amortissant ensuite. L'origine de cet impact est liée au libre parcours moyen  $l_b$  dont l'expression (eq. 4.12) est liée à la concentration de cavités. Nous pouvons utiliser une équation similaire (hyperbole) pour ajuster la courbe obtenue :

$$f(x) = \frac{1}{a_0 \cdot x + a_1} + a_2 \quad (4.16)$$

où  $a_0$ ,  $a_1$  et  $a_2$  valent respectivement à  $2.23 \text{ m}^3/10^{24}$ , 1.83 et 0.40.

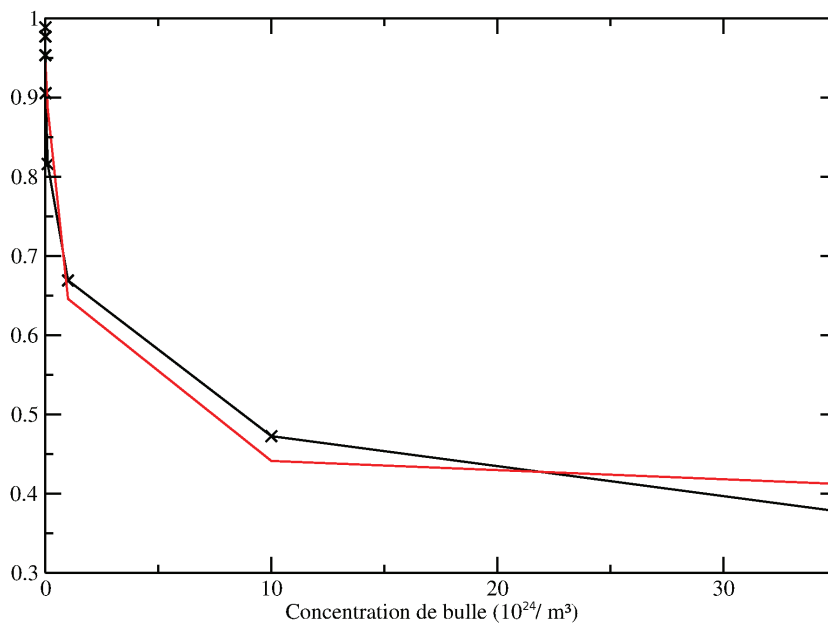


FIG. 4.12 – Courbe noire : ordonnée à l'origine de l'ajustement linéaire de la conductivité thermique en fonction de la concentration de cavités. Courbe rouge : ajustement de cette courbe par une expression du type  $f(x) = 1/(a_0 \cdot x + a_1) + a_2$

Cependant ces premiers résultats nécessitent de plus amples réflexions quant à l'effet important du libre parcours moyen sur la conductivité thermique. Une comparaison avec d'autres approches (Green-Kubo, Méthode Directe, ...) serait intéressante afin de confirmer les résultats que nous avons obtenus.



## Chapitre 5

# Remplissage de cavités par du xénon et pression dans la bulle

### 5.1 Introduction

Comme nous l'avons vu précédemment, l'altération des propriétés thermodynamiques du combustible en présence de bulles de gaz rares et le comportement de ces bulles sont d'une importance cruciale en terme de sûreté nucléaire. Une meilleure compréhension de l'impact des bulles de gaz et de leurs propriétés macroscopiques, notamment de la pression dans ces bulles, permettra d'améliorer la modélisation existante du combustible. C'est pourquoi de nombreuses études expérimentales [20, 21, 22, 23] et théoriques [84, 35, 47, 49, 88, 81, 91, 92, 93, 94, 165] se sont portées sur le comportement des gaz rares dans l' $\text{UO}_2$  et leurs impacts sur les propriétés du combustible notamment en ce qui concerne son gonflement. Généralement, l'état du xénon dans une cavité est postulé gazeux et est modélisé par l'équation de Van Der Waals ou par l'équation des gaz parfaits. Cependant des travaux expérimentaux ont mis en évidence des densités dans ces bulles de  $3.8$  à  $6 \text{ g/cm}^3$ , ce qui est caractéristique d'un état solide [21]. Il est donc nécessaire de clarifier la phase (solide vs gazeuse) du xénon dans l' $\text{UO}_2$  et son état de pression. C'est le double objet de ce chapitre.

Il est à noter que de nouvelles équations d'état pour le xénon sous haute pression et haute température ont été récemment développées pour prendre en compte de manière plus réaliste le comportement de ces produits de fission. Des études [47, 81, 166] ont évalué cette pression par comparaison avec la pression obtenue en modélisant un gaz rare libre, de densité et température équivalente à celle observée en réacteur. Cependant de telles études négligent l'effet du confinement, et notamment des interactions entre le gaz et la matrice à l'interface, qui peuvent avoir une grande importance comme le soulignent certains auteurs [82, 165]. Nous commencerons donc par décrire la méthodologie d'introduction du xénon dans les cavités, puis nous décrirons l'organisation structurale qui en résulte, et enfin, nous déterminerons la pression qui règne au sein de cette bulle.

### 5.2 Méthodologie de remplissage thermodynamique des cavités

Le remplissage des bulles est réalisé par l'algorithme Monte-Carlo dans l'ensemble Grand Canonique ( $\mu, V, T$  constant). Rappelons que cette méthode permet de trouver l'équilibre thermodynamique d'un système en contact avec un réservoir de particules dont l'état énergétique est décrit par le potentiel chimique  $\mu$ . C'est donc le potentiel chimique et la température qui définissent le remplissage des cavités. C'est la raison pour laquelle nous allons réaliser des isothermes de remplis-

sage qui donnent l'évolution du nombre d'atomes de xénon en fonction du potentiel chimique pour une température donnée. Dans ce contexte la gamme de potentiel pertinente, car représentatif de l'état énergétique du xénon au sein du combustible, se situe entre 0 et 20 eV (position interstitiel  $\sim 20$  eV ou lacunaire  $\sim 5-10$  eV). Toutefois, dans le cadre de cette étude nous ne dépasserons pas 10 eV pour des raisons que nous détaillerons plus tard. La gamme de température explorée s'étend de 300 K à 1200 K. Par ailleurs, afin d'étudier l'impact de l'interface xénon/matrice des rayons de bulles de 4 Å à 10Å sont utilisés.

Le remplissage est réalisé dans les cellules poreuses précédemment relaxées par Dynamique Moléculaire (cf. chapitre 3). Les opérations réalisées par notre code Monte-Carlo sont les suivantes :

- ajout d'un atome de xénon ;
- suppression d'un atome xénon ;
- déplacement d'un atome de xénon.

Notre procédure permet donc de relaxer les atomes de xénon dans un environnement matriciel fixe. En effet, pour les raisons évoquées dans le chapitre 3.6, la matrice  $UO_2$  est maintenue rigide lors du remplissage et de la relaxation de la bulle de xénon. une telle limitation induit bien sûr une inexactitude sur les résultats obtenus. Celle-ci devenant de plus en plus importante avec le remplissage et donc la valeur du potentiel chimique, nous avons donc limité notre étude à une dizaine d'eV. L'équilibrage des cellules a été fait sur plus de 300 000 000 pas dont la moitié consacrée aux déplacements.

### 5.3 Isothermes de remplissage et microstructure

La figure 5.1 représente les courbes d'isotherme de remplissage pour les deux porosités extrêmes utilisées. tous les isothermes présentent une même allure générale avec une première partie nulle ou quasi-nulle jusqu'à un décrochage à environ -1.0 - 0.0 eV, suivi d'un saut plus ou moins abrupt vers un nouveau "plateau". Tant les caractéristiques du décrochage que celles du plateau dépendent de la température et de la taille des cavités :

- le nombre d'atome de xénon à l'équilibre pour les plus grandes valeurs de potentiels chimiques dépend bien évidemment de la taille de la cavité. Toutefois les densités qui en découlent sont du même ordre de grandeur, soit autour de 40 atomes de xénon par  $nm^3$ . Ce résultat est cohérent avec une densité qui serait calculée à partir d'un empilement compacte d'atome de xénon de rayon 2 Å (ordre de grandeur du rayon de Van Der Wals [101] ;
- l'effet d'une augmentation de température, surtout visible dans le cas de la grande cavité, tend à rendre plus précoce le décrochage et à augmenter le remplissage à l'équilibre (de l'ordre de 10% entre 300K et 1200K). Par ailleurs, cette augmentation rend la transition moins abrupt. Ces deux aspects ne sont guère en faveur de l'hypothèse souvent émise d'une remise en solution des bulles intragranulaires par voie thermique. Cette conclusion va dans le même sens que celle de l'étude menée par Murphy *et al.* [165].

L'augmentation du remplissage avec la température est *a priori* contre-intuitive à volume constant (sur la base d'une dilatation thermique positive). Ce comportement peut s'interpréter ici comme résultant du rôle joué par le volume accessible aux atomes de xénon en périphérie de cavité. En effet, à basse température et pour peu que les interactions Xe-Xe soient fortes, on peut penser que l'état adopté par le gaz est cristallin, ce qui ne lui permet pas d'accommoder au mieux le volume géométrique imposé à la bulle. Au contraire, à plus haute température, les fluctuations du xénon lui permettent de mieux occuper cet espace, d'où l'augmentation constatée.

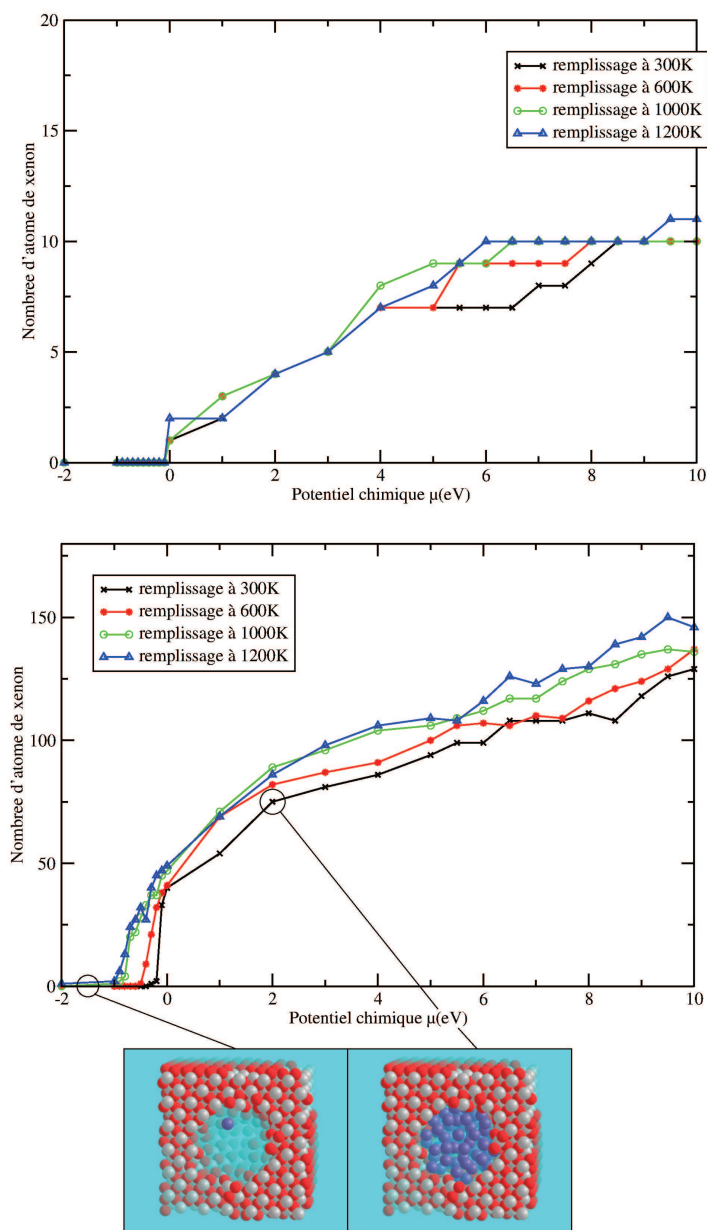


FIG. 5.1 – Courbes d’isotherme de remplissage ; nombre d’atomes de xénon dans la bulle en fonction du potentiel chimique  $\mu$  pour différentes températures ; en haut dans une cellule 6x6x6 contenant une bulle de 4Å, en bas dans une cellule 6x6x6 contenant une bulle de 10Å.

Afin de valider l'hypothèse faite sur la cristallinité du précipité de xénon à basse température, nous avons suivi l'évolution de la microstructure des bulles au cours des remplissages comme illustrée sur la figure 5.1. Le passage d'une phase diluée à une phase dense est clairement visible. Une analyse plus détaillée de l'organisation cristalline requiert l'étude de la fonction de distribution radiale. Ainsi la figure 5.2 représente la distribution des distances correspondant à l'amas dense de xénon. Cette distribution permet clairement d'identifier une couronne de premiers voisins à environ  $3.5 \text{ \AA}$ , cohérente d'une part avec notre choix de valeur de  $r_{born}$  présenté dans le chapitre 2, et d'autre part avec le rayon de Van der Waals des atomes de xénon. Cette distribution est caractéristique d'un état dense du xénon.

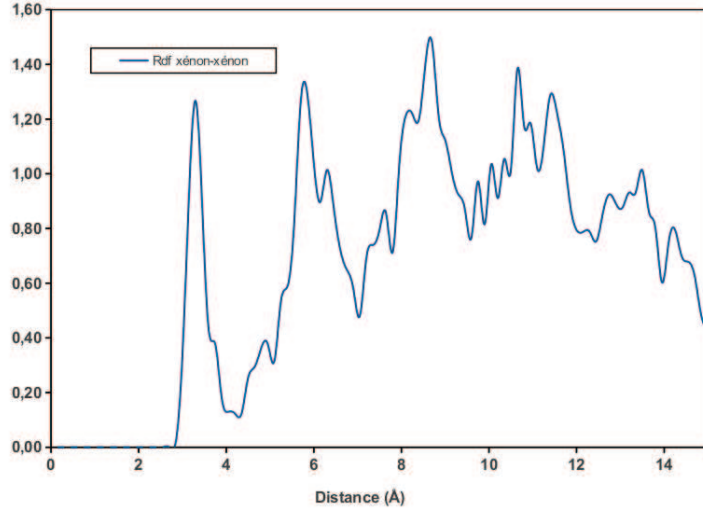


FIG. 5.2 – Fonction de distribution radiale xénon-xénon dans une cellule  $6 \times 6 \times 6$  contenant une bulle de  $10 \text{ \AA}$  pour  $\mu = 2 \text{ eV}$  et à  $T = 300 \text{ K}$ .

Bien sûr, cet effet inhabituel de la température pourrait être contrebalancé par une relaxation de la matrice en présence du gaz, et mérite donc d'être clarifié dans le futur.

Par ailleurs, nous n'observons pas de xénon à l'intérieur de la matrice  $\text{UO}_2$  ce qui n'est pas surprenant compte tenu de ce que l'énergie d'incorporation du xénon en interstitiel est de l'ordre de  $20 \text{ eV}$ .

## 5.4 Calcul de pression des bulles de xénon

Rappelons que les contraintes au sein du combustible et exercées par celui-ci sur la gaine constituent un élément clé en matière de sûreté nucléaire. Comme exposé précédemment, le niveau de ces contraintes est directement relié à la pression au sein des bulles. Une estimation aussi précise que possible de cette dernière est donc nécessaire, et a suscité un grand nombre de travaux tant d'un point de vue expérimental [20, 21, 22, 23] que théorique [88, 81]. Il en résulte une grande dispersion, les valeurs de la pression variant entre  $1.6$  et  $15 \text{ GPa}$  à  $700 \text{ K}$ , d'où l'importance de mener une étude à l'échelle atomique afin de clarifier ces données.

Le calcul de la pression moyenne dans la bulle est réalisé au moyen d'une équation adaptée aux potentiels de paires et aux conditions aux limites périodiques comme recommandé dans la référence [167].

$$\langle P_{bulle} \rangle = \left\langle \frac{N_{Xe} k_b T}{V} \right\rangle + \left\langle \frac{1}{3V} \left( \sum_i^{N_{Xe}} \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{2} r_{ij} f_{ij} \right) \right\rangle \quad (5.1)$$

où  $N_{Xe}$  est le nombre d'atomes de xénon à l'équilibre,  $N$  le nombre total d'atomes dans la cellule,  $k_b$  la constante de Boltzman,  $T$  la température et  $V$  le volume instantané de la bulle considérée comme sphérique.  $r_{ij}$  et  $f_{ij}$  sont la distance et la force agissant entre les atomes  $i$  et  $j$ . La force  $f_{ij}$  est calculée en dérivant l'énergie potentielle par rapport  $r_{ij}$ . Dans l'équation 5.1, le premier terme du membre de droite est le terme cinétique correspondant à la loi des gaz parfaits. Le second terme permet d'évaluer la composante de la pression liée aux interactions xénon-xénon et xénon-matrice.

La matrice étant fixe, le volume  $V$  est constant tout comme la température et le nombre d'atomes de xénon (ensemble  $NVT$ ). La valeur moyenne de ces grandeurs est donc égale à leur valeur initiale.

La pression est calculée de manière instantanée et est moyennée sur un grand nombre de configurations obtenues par Monte-Carlo canonique. Typiquement 10 000 configurations sont utilisées pour le calcul de pression. Ces configurations sont espacées de 3000 pas Monte-Carlo afin d'obtenir une nouvelle configuration décorrélée de la précédente.

L'équation 5.1 peut être réécrite afin de séparer le terme dû aux interactions xénon-xénon de celui dû aux interactions xénon-matrice :

$$\langle P_{bulle} \rangle = \left\langle \frac{N_{Xe} k_b T}{V} \right\rangle + \left\langle \frac{1}{3V} \left( \sum_i^{N_{Xe}} \sum_{j \neq i}^{N_{Xe}} \frac{1}{2} r_{ij} \quad f_{ij} \right)_{xenon-xenon} \right\rangle + \left\langle \left( \frac{1}{3V} \sum_i^{N_{Xe}} \sum_{j \neq i}^{N_{mat}} \frac{1}{2} r_{ij} \quad f_{ij} \right)_{xenon-matrice} \right\rangle \quad (5.2)$$

où  $N_{mat}$  est le nombre d'atomes dans la matrice, et  $N = N_{mat} + N_{Xe}$ .

Comme précédemment, nous présentons sur la figure 5.3 la pression moyenne de la bulle pour deux porosités extrêmes en fonction du remplissage et ce pour différentes températures. L'allure exponentielle de ces courbes traduit une très forte augmentation de la pression avec le remplissage. Cette pression peut atteindre près de 50 GPa pour les plus hauts remplissages. Si l'on prend en compte le fait que l'énergie d'incorporation du xénon dans l' $UO_2$  est proche de 20eV, c'est à dire deux fois plus grande que le plus grand potentiel chimique considéré dans cette étude, la pression réelle in-situ est grandement sous évaluée par les modèles utilisés à l'heure actuelle. La température ne semble pas jouer un rôle important sur le calcul de pression (quelques % environ). Cela s'explique par le fait que le terme du calcul de pression lié au gaz parfait et où la température intervient, n'est qu'une partie négligeable de la pression totale (de l'ordre de 1%). Néanmoins il est important de garder en tête que la température joue un rôle sur le remplissage, qui lui influe grandement sur la pression. Ceci est plus facilement visible lorsque l'on porte la pression en fonction du potentiel chimique (cf. figure 5.4).

Pour comprendre l'impact des contraintes liées à l'interface xénon/matrice, il est indispensable de connaître la part relative de la pression liée aux interactions xénon/matrice. Cette partie est représentée sur la figure 5.5 en fonction du rapport  $L$  entre le nombre d'atomes d'uranium et d'oxygène éliminés pendant la création de la bulle et le nombre d'atomes à la surface de la porosité. Ce rapport est calculé de la même manière que dans le chapitre 3.6.

Une première constatation est l'impact extrêmement fort que peuvent avoir les interactions xénon/matrice sur la pression totale (jusqu'à 70% pour la plus petite valeur de  $L$ ). Cet effet de confinement ne semble pas être affecté par la température, constatation à nuancer au vu de la

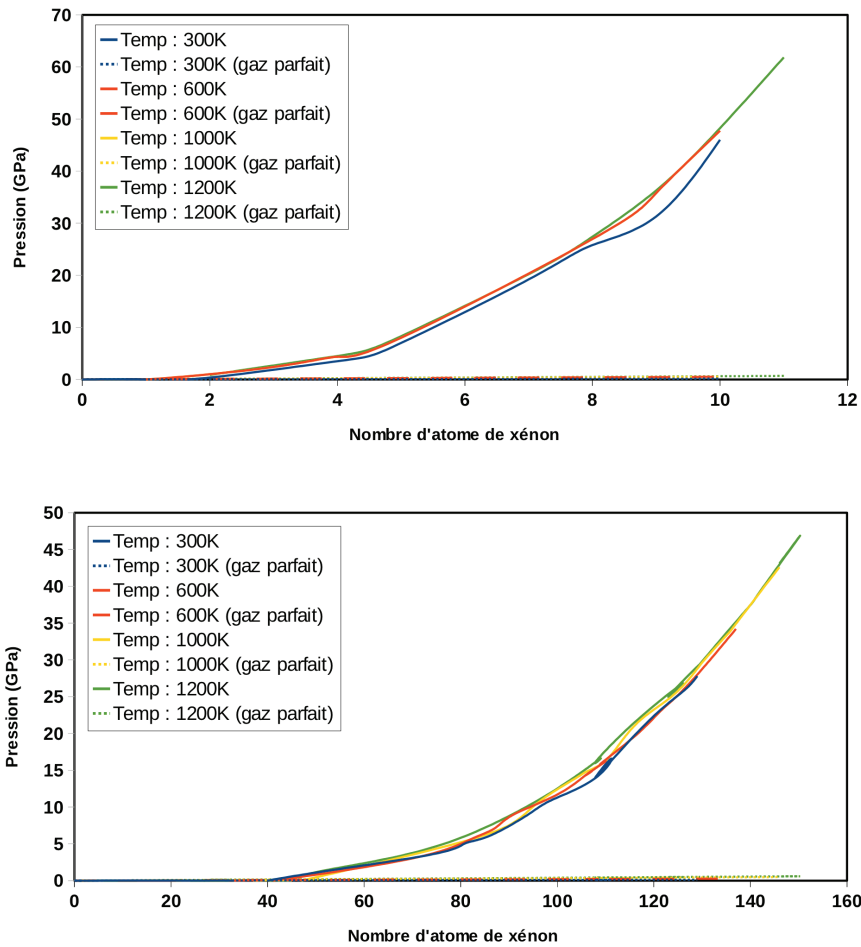


FIG. 5.3 – Presson totale en (GPa) de la bulle de xénon en fonction du nombre d’atomes contenues dans la bulle pour différentes températures ; cellule  $6 \times 6 \times 6$  contenant une bulle de  $4 \text{ \AA}$  (haut) ; cellule  $6 \times 6 \times 6$  contenant une bulle de  $10 \text{ \AA}$  (bas).

non relaxation de la matrice. L’effet de confinement diminue à mesure que  $L$  augmente. Un palier semble se dessiner pour les plus grandes valeurs de  $L$  traduisant une possible saturation de l’impact de l’interface bulle/matrice sur la pression. Néanmoins, pour confirmer toutes ces observations, une étude à de plus grands potentiels chimiques et avec de plus grandes tailles de bulles est nécessaire.

Ces résultats nous ont permis de mettre en avant un certain nombre de points :

- l’augmentation de pression observée en cas d’augmentation de température résulte d’une augmentation du nombre d’atomes dans la bulle ;
- les valeurs de pression rapportées dans la littérature sont systématiquement sous-estimées par rapport à nos résultats. La prise en compte des interactions interatomiques est certainement à l’origine de cet écart. Ceci confirme une nouvelle fois le rôle important joué par les effets de surfaces ;
- les modèles utilisés aux échelles mésoscopiques sont donc caduques et doivent être modifiés. Cependant, en l’état actuel, il existe probablement une compensation d’erreur entre le calcul de pression dans la bulle et celui de la matrice via la loi de Laplace. Il convient donc dans

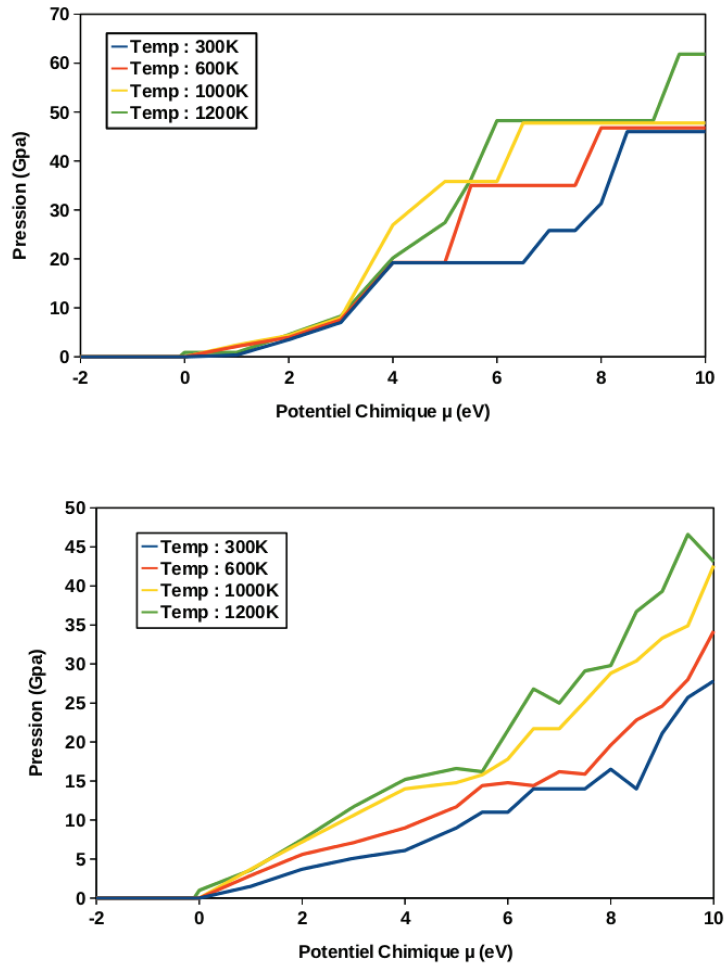


FIG. 5.4 – Pression totale en (GP a) de la bulle de xénon en fonction du potentiel chimique pour différentes températures ; cellule 6x6x6 contenant une bulle de 4Å (haut) ; cellule 6x6x6 contenant une bulle de 10Å (bas).

le futur de préciser, par des approches similaires, la pression régnant au sein de la matrice avant toute modification dans les approches mésoscopiques.

Cependant, il convient de garder à l'esprit que certaines de ces conclusions pourraient être modulées par une prise en compte de la relaxation de la matrice pendant le remplissage. C'est bien sûr la voie vers laquelle il faut se diriger. De même, il serait important de quantifier l'impact de la présence de lacunes sur les résultats obtenus. En effet, les matériaux sous irradiation sont connus pour présenter une sursaturation en lacune. Ici aussi, des travaux doivent être entrepris.

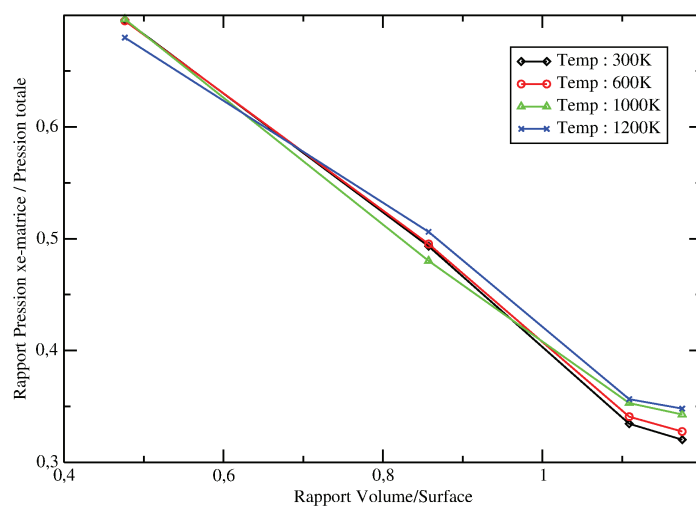


FIG. 5.5 – Rapport entre la pression liée aux interactions xénon-xénon et la pression totale en fonction du rapport volume surface de la porosité.



## Chapitre 6

# Conclusion

Dans les centrales nucléaires à eau pressurisée, le combustible est constitué de pastilles d' $\text{UO}_2$  empilées dans une gaine étanche. Les bulles de gaz rares créées dans ces pastilles lors de la fission ont une importance majeure sur les propriétés thermomécaniques de ce matériau, et peuvent contribuer au chargement mécanique de la gaine. La connaissance du comportement de ces bulles constitue donc un enjeu essentiel en terme de sûreté nucléaire.

Le but de cette thèse était de mieux comprendre le comportement de ces bulles et la nature de leur impact sur le comportement du combustible. Pour y arriver diverses approches de simulations thermostostatiques à l'échelle atomique ont été utilisées : Dynamique Moléculaire, minimisation d'énergie, Monte-Carlo. Les interactions interatomiques ont été évaluées au moyen de potentiels semi-empiriques, couplés avec des méthodes de calcul d'énergie électrostatique. Les résultats obtenus permettent de fournir des données essentielles pour la modélisation aux échelles supérieures, telles que les pressions au sein des bulles.

Notre première tâche a été d'étudier l'impact de cavités sur les propriétés thermomécaniques du combustible. Cette étude a permis d'obtenir un certain nombre de résultats : la porosité induit une décroissance des modules élastiques à toute température, cette variation étant bien représentée par des fonctions affines. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats expérimentaux disponibles ainsi qu'avec les modèles mésoscopiques. Cependant, notre étude a permis de mettre en évidence dans le cas de bulles nanométriques, l'importance des effets de la surface sur les propriétés du matériau. Ceux-ci n'avaient à notre connaissance jamais été pris en compte dans les études antérieures.

En effet, l'étude de différentes répartitions de bulles a montré un fort impact de la surface sur le comportement élastique de la matrice  $\text{UO}_2$  et a mis en évidence la nécessité d'une relaxation globale de cette surface. Lors de sa relaxation, le système tend vers une composition de surface quasi équi-atomique, ce qui nécessite d'avoir accès à des atomes d'oxygène situés loin de la bulle. La Dynamique Moléculaire ne permettant pas d'atteindre la configuration d'équilibre de la surface de la bulle, une nouvelle voie de relaxation par Monte-Carlo a été mise en place pour répondre à cette problématique. Nos résultats ont montré qu'en effet une restructuration majeure de la surface des cavités a lieu lors de la relaxation des cellules.

Notre deuxième tâche a été d'étudier l'impact de la porosité sur la conductivité thermique de l' $\text{UO}_2$ . Il existe différentes méthodes pour modéliser et calculer la conductivité thermique d'un matériau. La méthode cinétique permet une réelle compréhension des phénomènes de diffusion thermique et de lier analytiquement la conductivité thermique à la température et à la porosité / distribution de porosité. Le mérite de cette approche analytique est d'être générale sans se baser

sur une hypothèse de milieu infiniment dilué comme les modèles issus de l'expression de Maxwell, qu'elle reproduit bien évidemment.

Dans ce contexte, nous avons mis en évidence l'importance du libre parcours moyen des phonons. Là encore, la surface a un effet important sur la conductivité thermique *via* ce libre parcours moyen. Une comparaison avec d'autres approches (Green-Kubo, Méthode Directe, ...) serait intéressante afin de confirmer les résultats que nous avons obtenus. Ces méthodes permettraient également de prendre en compte le xénon des bulles et ainsi d'étudier l'impact du gaz sur la conductivité thermique. Une collaboration avec ITU (The Institute for Transuranium Elements) a démarré durant la thèse dans ce sens.

Enfin, un remplissage des cavités par du xénon a été réalisé par des approches Monte-Carlo Grand Canonique et la pression a été évaluée au sein des bulles de xénon. Les principales conclusions de cette étude sont les suivantes. D'une part, les modèles généralement utilisés sous-estiment la pression de plus d'un ordre de grandeur. Cette sous-estimation provient de la non prise en compte des interactions xénon-xénon dans ces modèles. A nouveau la présence de l'interface xénon-matrice joue un rôle important, mais cette fois sur le contenu des bulles et pas seulement sur la matrice qui les contient. D'autre part, cette étude a permis de mettre en évidence une quasi-constance de la pression en fonction de la température pour un remplissage donné, et à potentiel chimique fixé une augmentation du remplissage lors d'une augmentation de température. Ce point semble indiquer qu'une remise en solution du gaz dans la matrice par voie thermique, parfois invoquée, est peu probable.

L'ensemble de ce travail illustre bien les apports essentiels d'approches à l'échelle atomique pour à la fois questionner, remettre en cause et enfin nourrir les modèles à l'échelle macroscopique. C'est le cas tant pour les mécanismes que pour l'estimation de grandeurs physiques pertinentes. Au delà des applications directes de ces travaux dans la sphère du nucléaire, les méthodologies et modèles analytiques développés et mis en place ont vocation à pouvoir être transférés. En ce sens, ils constituent une avancée significative vers une meilleure compréhension du comportement des matériaux nanoporeux.

Dans ce contexte, ces travaux ouvrent la voie à de nombreuses perspectives à plus ou moins longue échéance. A court terme, le point le plus important à investiguer est celui de la relaxation de la matrice céramique au cours du remplissage des cavités par le gaz. Ceci nécessite de porter un effort particulier sur l'optimisation du calcul de l'énergie dans les simulations Monte-Carlo, en particulier en ce qui concerne la partie électrostatique. A moyen terme, il sera intéressant d'étudier l'interaction de ces bulles avec des défauts ponctuels (lacunes, interstitiels) ou étendus (dislocation ...). Enfin, à plus long terme, il devrait être possible d'investiguer par simulation atomistique des phénomènes tels que la migration des bulles intragranulaires. En outre, des études comparables pourront être menées dans le cas de bulles intergranulaires.

# Annexe

## Rappels sur les ondes

On désigne par onde (ou mouvement oscillatoire), toute perturbation d'une grandeur physique qui se propage dans un milieu. Dans ce chapitre, nous parlerons de vibrations (ou d'ondes élastiques). Ces ondes se propagent par déplacement d'atomes dont l'amplitude est limitée. Les propriétés générales de la propagation d'une onde peuvent être décrites au moyen de grandeurs spatiales et temporelles qui la caractérisent. La notion de périodicité est indissociable de la notion d'onde. En effet une onde se définit par sa périodicité temporelle et spatiale.

- $\lambda$  est la longueur d'onde, elle représente la périodicité de l'onde dans l'espace (cf. figure 6.1) et dans notre cas est mesurée en nm. On associe souvent  $\lambda$  à une autre grandeur spatiale : le vecteur d'onde  $\vec{k} = k * \vec{u}$ . On relie ces deux grandeurs par la formule :  $\lambda = 2 * \pi / k$ . Le vecteur d'onde  $\vec{k}$  en plus de caractériser la périodicité spatiale de l'onde, nous renseigne également sur la direction de propagation de l'onde qui ici est représentée par le vecteur unitaire  $\vec{u}$ .
- $\nu$  est la fréquence de l'onde et caractérise donc la périodicité temporelle de l'onde. Cela signifie qu'en un point de l'espace l'amplitude oscille et se reproduit à l'identique  $\nu$  fois par seconde. En référence à cette périodicité, on parle également de pulsation, notée  $\omega$ . On relie simplement la fréquence et la pulsation comme suit :  $\omega = 2\pi\nu$ . La pulsation est plus pratique à utiliser lorsque l'on souhaite représenter analytiquement les ondes au moyen de fonctions sinusoïdales.

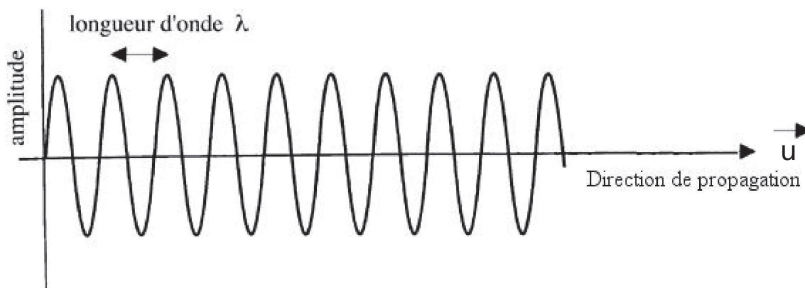


FIG. 6.1 – Schématisation d'une onde.

Il est important d'évoquer également l'existence de deux types de vibrations dont nous parlerons dans la suite de ce chapitre. Les ondes longitudinales définissent les ondes dont la perturbation est parallèle à la direction de propagation (et donc au vecteur d'onde  $k$ ). A l'inverse, la perturbation des ondes transversales est perpendiculaire à la direction de propagation (cf. figure 6.2)

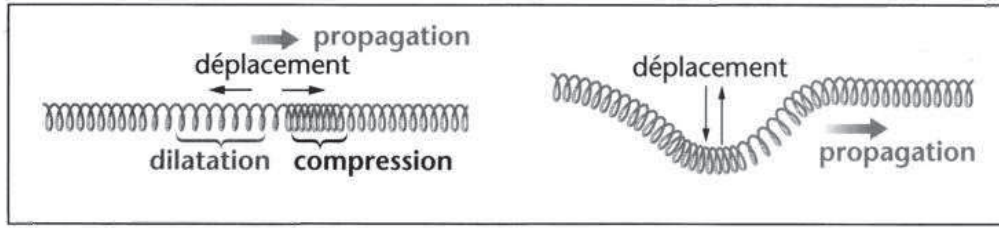


FIG. 6.2 – Schéma d'une onde longitudinale (gauche) et d'une onde transversale (droite).

## Modes de vibration et relation de dispersion

La possibilité qu'ont les atomes d'un métal ou d'un isolant de se déplacer autour de leur position d'équilibre est un élément qui doit être pris en compte lorsque l'on souhaite décrire les propriétés d'un solide en température. De façon générale on peut dire que :

- les vibrations des atomes sont essentielles dans la détermination des propriétés d'un solide pour lesquelles la contribution électronique n'est pas dominante (capacité calorifique pour  $T > 10\text{K}$ , dilatation thermique, fusion...),
- les vibrations du réseau participent au transport d'énergie dans un solide (conductivité thermique des isolants par exemple).

Dans ce chapitre, nous étudierons brièvement les notions de base de la dynamique du réseau et examinerons par la suite de quelle manière cette dynamique influe sur les propriétés thermiques des matériaux [101, 168, 169] (en particulier la capacité calorifique et la conductivité thermique).

## Hypothèses de bases

Un cristal parfait sans vibration peut être décrit par son réseau de Bravais, ainsi que par la description de l'arrangement des atomes dans la cellule primitive. Rappelons qu'un réseau de Bravais est formé de tous les points décrits par les vecteurs  $\vec{R}$  tel que :

$$\vec{R} = n_1 \cdot \vec{a}_1 + n_2 \cdot \vec{a}_2 + n_3 \cdot \vec{a}_3$$

où  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  sont les vecteurs primitifs et  $n_i$  un entier.

Pour tout atome  $j$  du réseau, sa position peut être spécifiée par :

$$\vec{r}_j = \vec{R} + \vec{d}_j$$

où  $\vec{R}$  est un vecteur du réseau de Bravais et  $\vec{d}_j$  est un vecteur position de l'atome  $k$  dans la maille primitive. La figure 6.3 schématise ce principe à deux dimensions. Dans cet exemple  $\vec{R} = \vec{a}_1$ .

En présence de vibrations, on peut décrire le déplacement d'un atome autour d'une position d'équilibre moyenne grâce à l'équation ci-dessus. On peut donc écrire :

$$\vec{r}_j = \vec{R} + \vec{d}_j + \vec{u}_j$$

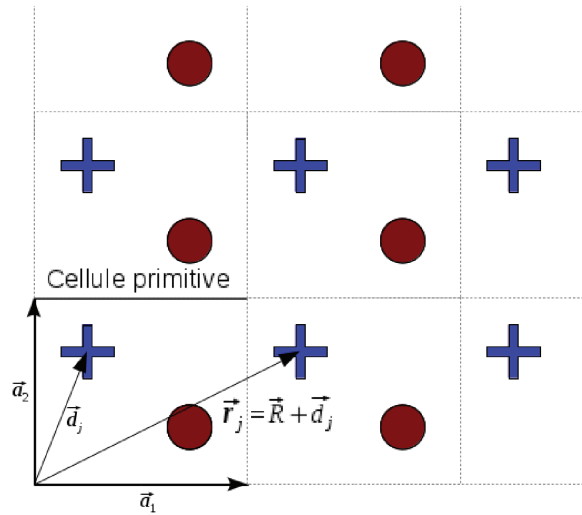


FIG. 6.3 – Schéma d'un réseau à deux dimensions décrivant l'arrangement infini dans l'espace d'un motif (croix + cercle).

où  $\vec{u}_j$  représente le déplacement de l'atome lié à la perturbation de l'onde. Cette considération simple est une notion fondamentale lorsque l'on s'intéresse à l'influence des vibrations sur les propriétés des solides.

Nous ferons l'hypothèse que l'amplitude des oscillations  $u(\vec{R})$  est faible. Ceci justifiera l'utilisation de l'approximation harmonique. Dans cette approximation, le champ de force est considéré comme quadratique. Cela entraîne deux conséquences. Premièrement, le déplacement moyen d'un atome au cours du temps est nul. Deuxièmement, les niveaux d'énergie de l'atome (et donc les modes propres de vibration) sont indépendants de la température. Il faut cependant remarquer qu'une telle approximation ne permet pas de décrire un cristal proche de son point de fusion. De plus certaines propriétés thermiques ne peuvent s'expliquer qu'en présence de termes anharmoniques (dilatation thermique par exemple).

Si l'on sait que les vibrations du réseau définissent le comportement des solides en température, il est nécessaire de se demander comment on peut représenter l'ensemble des vibrations d'un réseau et de quelle manière les propriétés des matériaux sont influencées par ces vibrations. Un des points essentiels pour y parvenir est de trouver une description analytique qui relie les caractéristiques spatiales et temporelles des ondes : la relation de dispersion.

### Loi de dispersion : $\omega(k)$

Pour faciliter la compréhension, nous allons utiliser une représentation simple d'un milieu cristallin. Considérons tout d'abord un système à une dimension constitué par une chaîne linéaire d'atomes identiques de masse  $M$  et dont les positions d'équilibre sont séparées d'une distance  $a$  et contraintes à se déplacer le long de l'axe du fil (déplacement longitudinal : figure 6.4).

Supposons que ces atomes n'interagissent qu'entre premiers voisins et que tout se passe comme si les atomes étaient reliés par des ressorts parfaitement élastiques de raideur  $C$ . Lorsqu'une onde élastique se propage le long de la chaîne, le déplacement  $u_n(t)$  de l'atome repéré par l'indice  $n$  obéit à l'équation du mouvement :

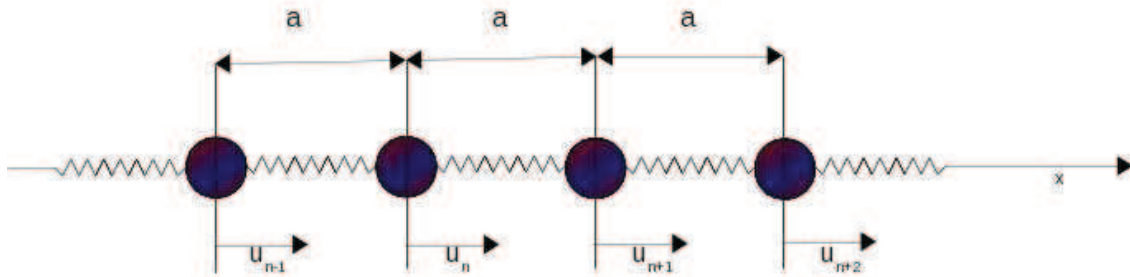


FIG. 6.4 – Chaîne linéaire à un atome par maille.

$$M\ddot{u}_n = C(u_{n+1} - u_n) - C(u_n - u_{n-1}) \quad (6.1)$$

Une équation de ce type peut être écrite pour chacun des atomes de la chaîne, et l'on obtient donc un système infini d'équations différentielles couplées. Remarquons tout d'abord que si les atomes d'indices  $n + 1$  et  $n - 1$  étaient maintenus à leur position d'équilibre ( $u_{n-1} = u_{n+1} = 0$ ), le mouvement de l'atome d'indice  $n$  serait oscillatoire et de pulsation :

$$\omega_0 = \left(\frac{2C}{M}\right)^{1/2}$$

En fait, le couplage entre déplacement des atomes  $n$  et  $n+1$  entraîne des mouvements propagatifs le long de la chaîne. En effet il est facile de montrer que l'équation (6.1) admet des solutions du type :

$$u_n(t) = u_0 \exp[i(kna + \omega t)] \quad (6.2)$$

Il convient de ne choisir que la partie réelle de  $u_n(t)$ , qui représente le déplacement de l'atome  $n$  à l'instant  $t$ . L'équation (6.2) représente une onde progressive de vecteur d'onde  $\vec{k}$  et de pulsation  $\omega$ . En remplaçant  $u_n$ ,  $u_{n+1}$  et  $u_{n-1}$  par leur expression dans l'équation du mouvement (6.1), on obtient :

$$-M\omega^2 + C(2 - \exp(ika) - \exp(-ika)) = 0$$

d'où la loi de dispersion, relation entre  $\omega$  et  $k$  :

$$\omega = \omega_0 \sqrt{2} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right| \quad (6.3)$$

La loi de dispersion ainsi obtenue est représentée sur la figure 6.5, pour  $k$  variant de 0 à  $2\pi/a$  (première zone de Brillouin de la chaîne linéaire).

Les systèmes réels font intervenir une résolution de l'équation (6.1) plus complexe et il est important de décrire certaines étapes clés d'un tel passage entre un système modèle comme celui considéré précédemment, et l'analogie que l'on peut en faire pour passer à des systèmes complexes.

- La maille primitive du système considéré peut être constituée de plus d'un atome. Il faut étudier séparément le mouvement de ces atomes. L'équation (6.1) devient alors un système de  $N$

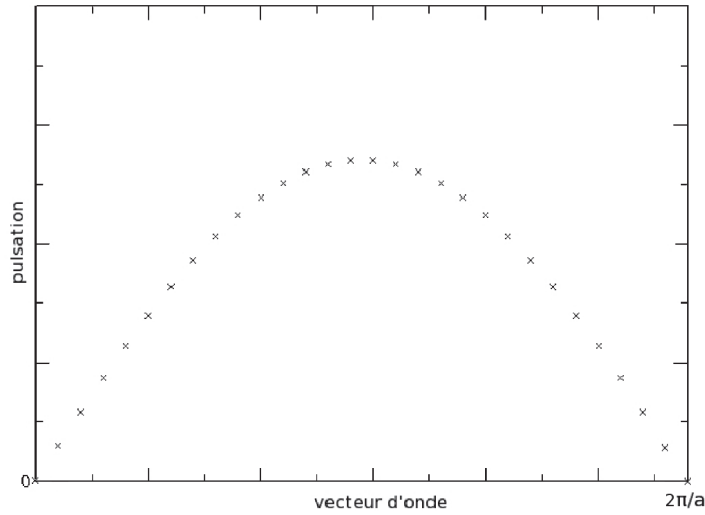


FIG. 6.5 – Courbe de dispersion d’une chaîne linéaire à base mono atomique.

équations (où  $N$  est le nombre d’atomes dans la maille primitive), donnant lieu à  $N$  solutions. Nous obtenons ainsi  $N$  courbes de dispersion, dont certaines peuvent être dégénérées, liées à ces solutions (cf. figure 6.6).

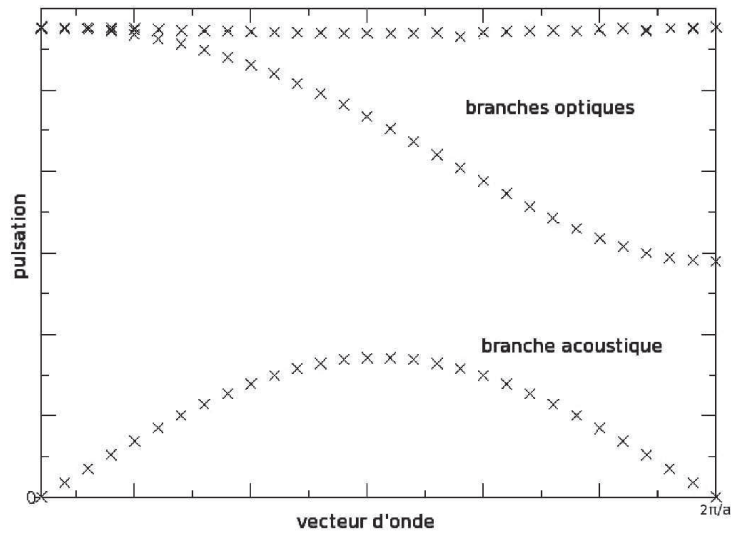


FIG. 6.6 – Courbe de dispersion d’une chaîne linéaire à trois atomes par maille.

On distingue deux types de courbes. Les branches inférieures, dites acoustiques, correspondent aux courbes obtenues dans le cas d’un cristal à base monoatomique. Les branches supérieures sont dites "optiques" car ces modes vibrent à des fréquences leur permettant d’interagir avec des ondes électromagnétiques, déterminant ainsi le comportement optique de notre matériau. Physiquement, la présence d’atomes supplémentaires (équivalents ou non) dans une maille primitive fait apparaître de nouvelles interactions conduisant à de nouvelles vibrations déphasées entre elles (cf. figure 6.7) (le déphasage est lié à la distance qui sépare les atomes de la maille primitive). Une autre façon de voir les choses est de considérer une maille élémentaire

plus grande que la maille primitive ( $a' > a$ ) contenant donc plusieurs atomes par maille : fig 6.7). Dans cette maille élémentaire, la périodicité spatiale de l'onde est plus grande que celle de la maille primitive. Dans l'espace réciproque, où sont décrites les courbes de dispersion, la périodicité de celles-ci va être plus grande que la première zone de Brillouin. Les courbes de dispersion de telles ondes sont alors repliées sur elles-mêmes puisque ces courbes doivent se reproduire à chaque zone de Brillouin,

Dans le cas de nos systèmes composés d'atomes, les interactions entre particules sont décrites par un potentiel. La raideur  $C$  de ce système d'atomes est donc décrite par ce potentiel ce qui complexifie la résolution de l'équation différentielle (6.1). De plus la portée des interactions d'un potentiel n'est généralement pas limitée aux plus proches voisins,

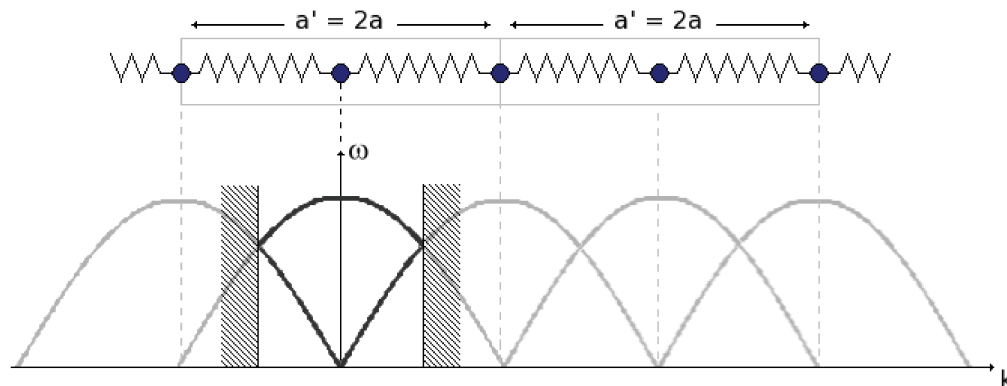


FIG. 6.7 – Schéma de la surposition de courbes de dispersion : chaîne linéaire à 2 atomes par maille.

Un point important est l'extension de notre exemple pour les ondes longitudinales et les ondes transversales (système à 3 dimensions). En prenant en compte ces deux types d'ondes, il apparaît que chaque branche acoustique et optique se scinde en trois. On aura donc pour chaque courbe : deux branches pour les ondes transversales et une branche pour les ondes longitudinales, comme le montre la figure 6.8. La généralisation de cette description du problème à 3D se fait donc par analogie à 1D. A 1D,  $k$  représente la norme du vecteur  $\vec{k}$  dans la direction de la chaîne. En 3D les relations de dispersion sont donc obtenues pour une direction cristallographique particulière.

## Quantification des ondes élastiques : la notion de phonon

Le comportement d'un solide en température ne peut parfois pas être évalué par un modèle classique. La capacité calorifique d'un solide à basse température, par exemple, ne peut être comprise que si l'on introduit la quantification des vibrations se propageant dans un solide. Ce problème se ramène à celui de la quantification des niveaux d'énergie et des amplitudes de vibration d'un oscillateur harmonique.

### Rappel sur l'oscillateur harmonique



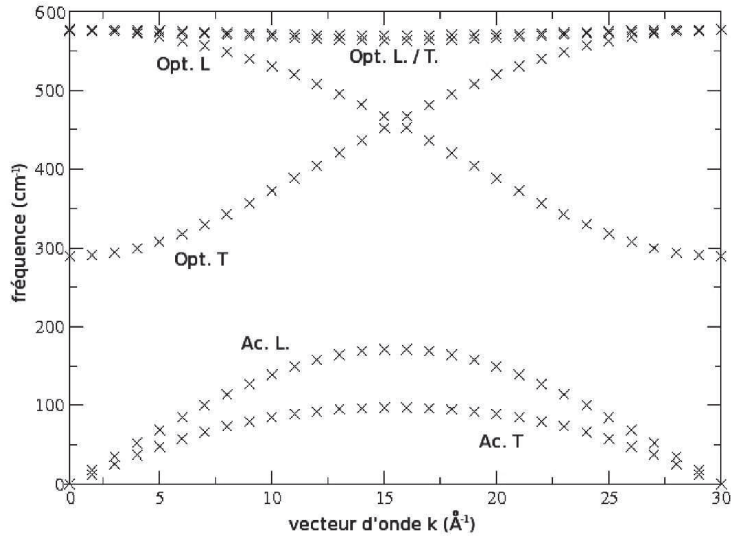


FIG. 6.8 – Courbes de dispersion de la maille primitive de l' $UO_2$  dans la direction (100) : Ac. L. → branches acoustiques pour les ondes longitudinales | Ac. T. → branches acoustiques pour les ondes transversales (ici dégénérées) | Opt. L. → Branche optique pour les ondes longitudinales | Opt. T. → branches optiques pour les ondes transversales (ici dégénérées).

L'exemple le plus simple d'un oscillateur est celui d'une particule de masse  $m$  se déplaçant dans un potentiel à 1D :

$$V(x) = \frac{1}{2}Cx^2$$

où  $C$  est une constante.

En mécanique classique l'énergie de la particule est donnée par :

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2$$

où  $\omega = \sqrt{C/m}$  est la pulsation propre de l'oscillation. En mécanique quantique on utilise l'Hamiltonien  $H$  pour décrire l'énergie du système.

Les fonctions propres d'ondes stationnaires sont solutions de l'équation :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2\right) \psi(x) = E\psi(x)$$

Les valeurs propres solutions de cette équation sont de la forme :  $E_n = \left[n + \frac{1}{2}\right] \hbar\omega$

où  $n = 0,1,2,\dots$ . Les états d'énergie de l'oscillateur harmonique sont quantifiés et ne peuvent donc pas prendre n'importe quelle valeur.

## Quantification des ondes élastiques

Dans le cas d'un cristal harmonique (avec une base monoatomique) formé de  $N$  atomes, il faut déterminer les valeurs propres de l'Hamiltonien :

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N p^2(\vec{R}_i) + U_{harm}$$

où  $U_{harm}$  est l'énergie potentielle du système dans l'approximation harmonique.

La contribution à l'énergie totale d'un mode de vibration particulier, de pulsation  $\omega(k)$ , ne peut prendre que l'ensemble discret de valeurs :

$$\left(n_\omega + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega(k)$$

où  $n_\omega$ , nommé taux d'occupation du mode de vibration  $\omega$ , prend les valeurs 0, 1, 2, ... L'énergie totale est la somme des énergies des modes de vibrations. On montre ainsi que l'énergie totale s'écrit :

$$E = \sum_k \left(n_\omega + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega(k)$$

En général, la vision ondulatoire des modes de vibration est remplacée par une description de type corpusculaire, équivalente à la terminologie utilisée dans la description quantique des ondes électromagnétiques. Dans cette théorie les énergies des modes de vibration de l'onde électromagnétique sont données par  $\left(n_\omega + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$  où  $\omega$  est la pulsation du mode. Dans ce cas on ne parle pas de nombre d'occupation, mais du nombre  $n_\omega$  de phonons de pulsation  $\omega$ . De la même manière, au lieu de parler du nombre d'occupation  $n_\omega$ , on dit qu'il y a  $n_\omega$  phonons, de vecteurs d'onde  $\vec{k}$ , présents dans le cristal. Cependant, il faut bien réaliser qu'un phonon n'est pas une particule, on parle de quasi-particule, car il n'y a pas d'observable de position. La particule est délocalisée sur l'ensemble du cristal.

### Détails sur le nombre d'occupation $n_\omega$ et calcul de l'entropie

Le nombre d'occupation  $n_\omega$  est obtenu grâce aux relations de dispersion  $\omega(k)$ . En sommant tous les modes propres  $\omega$  apparaissant pour chaque vecteur d'onde  $k$  on obtient une "densité" de phonons vibrants à la pulsation  $\omega$  (cf. figure 6.9). On notera par la suite  $n(\omega)$  le taux d'occupation appelé aussi la densité d'états (DOS).

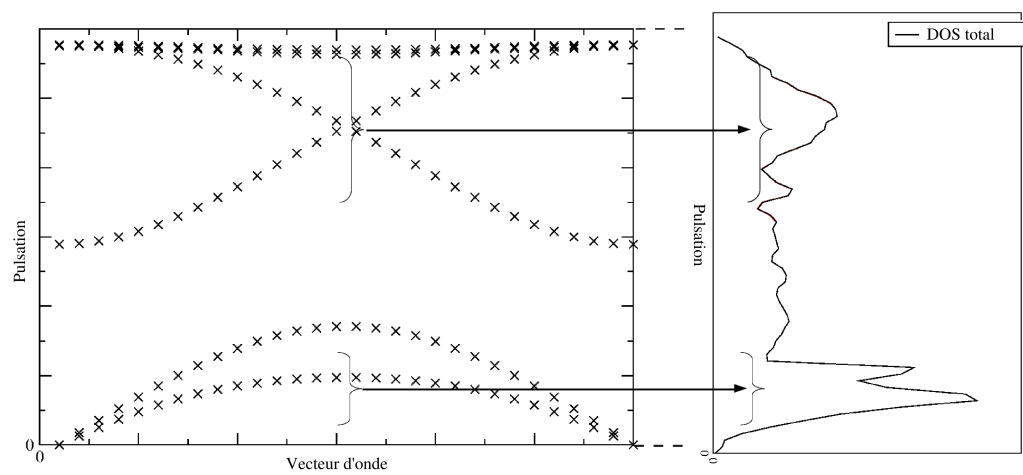


FIG. 6.9 – Schéma de la sommation des modes de vibration qui aboutit à la création de la densité d'états.



# Bibliographie

- [1] Donald R. Olander. *Fundamental Aspects of Nuclear Reactor Fuel Elements*. US Dept of Energy.
- [2] <http://www.futura-sciences.com>.
- [3] <http://tpe.antoine-augusti.fr>.
- [4] Ozrin O., Shestak V.E., Tarasov V.I., and Veschunov M.S. *MFPR MODULE*. IBRAE, nsi-sarr-174-04 edition, 2004.
- [5] R. Dubourg. communication privée.
- [6] Nogita K. and Une K. Irradiation-induced recrystallisation in high burnup uo2 fuel. *Journal of Nuclear Materials*, 226 :302, 1995.
- [7] C. Gonnier. Perspectives de recherches relatives aux situations accidentelles, avec le réacteur jules horowitz. Technical report, CEA : Département d'étude des réacteurs.
- [8] T. Fuketa. Nsrr/ria experiments with high-burnup pwr fuels. *Nuclear Safety*, 37 :328–342, 1996.
- [9] L. Yegorova. Experimental study of narrow pulse effects on the behavior of high burnup fuel rods with zr-1reactivity initiated accident conditions : Program approach and analysis results. *US Nuclear Regulatory Commission, Washington DC, USA*, NUREG/IA-0213, 2006.
- [10] G. Martin, S. Maillard, L. Van Brutzel, P. Garcia, B. Dorado, and C. Valot. A molecular dynamics study of radiation induced diffusion in uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*, 385(2) :351 – 357, 2009.
- [11] Yamada K., Kurosaki K., Uno M., and Yamanaka S. Evaluation of thermal properties of uranium dioxide by molecular dynamics. *Journal of alloys and compounds*, 307 :10, 2000.
- [12] Basak C.B., Sengupta A.K., and Kamath H.S. Classical molecular dynamics simulation of uo2 to predict thermophysical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 360 :210–216, 2003.
- [13] Watanabe T., Sinnott S.B., Tulenko J.S., Grimes R.W., Schelling P.K., and Phillpot S.R. Thermal transport properties of uranium dioxide by molecular dynamics simulations. *Journal of Nuclear Materials*, 375 :388, 2008.
- [14] Van Brutzel L.A., Chartier A.A., and Crocombette J.-P. Basic mechanisms of frenkel pair recombinations in uo2 fluorite structure calculated by molecular dynamics simulations. *Physical Review B*, 78, 2008.
- [15] Abramowski M., Grimes R. W., and Owens S. Morphology of fuo2. *Journal of Nuclear Materials*, 275 :12, 1999.
- [16] Prabhathasree G., Choudhury N., and Chaplot S.L. Atomistic modeling of the vibrational and thermodynamic properties of uranium dioxide, uo2. *Journal of Nuclear Materials*, 377(3) :438 – 443, 2008.

- [17] Desai T.G., Millett P., Tonks M., and Wolf D. Atomistic simulations of void migration under thermal gradient in  $UO_2$ . *Acta Materialia*, 58(1) :330 – 339, 2010.
- [18] Grimes R.W., Miller R.H., and Catlow C.R.A. The behaviour of helium in  $UO_2$  : Solution and migration energies. *Journal of Nuclear Materials*, 172(1) :123 – 125, 1990.
- [19] Catlow C.R.A. and Grimes R.W. The charge state of Xe in  $UO_2$ . *Journal of Nuclear Materials*, 165(3) :313 – 314, 1989.
- [20] Nogita K. and Une K. High resolution TEM of high burnup  $UO_2$  fuel. *Journal of Nuclear Materials*, 250(2–3) :244 – 249, 1997.
- [21] Nogita K. and Une K. High resolution TEM observation and density estimation of Xe bubbles in high burnup  $UO_2$  fuels. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 141(1–4) :481 – 486, 1998.
- [22] Garcia P., Martin P., Carlot G., Castelier E., Ripert M., Sabathier C., Valot C., D’Acapito F., Hazemann J-P., Proux O., and Nassif V. A study of xenon aggregates in uranium dioxide using x-ray absorption spectroscopy. *Journal of Nuclear Materials*, 352 :136–143, 2006.
- [23] P. Martin, P. Garcia, G. Carlot, C. Sabathier, C. Valot, V. Nassif, O. Proux, and J.-L. Hazemann. XAS characterisation of xenon bubbles in uranium dioxide. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 266(12–13) :2887 – 2891, 2008.
- [24] Wise C. Recoil release of fission products from nuclear fuel. *Journal of Nuclear Materials*, 136 :30–47, 1985.
- [25] Lewis B.J. Fission product release from nuclear fuel by recoil and knockout. *Journal of Nuclear Materials*, 148 :28–42, 1987.
- [26] Paul Van Uffelen. *Contribution to the Modelling of fission gas release in light water reactor fuel*. PhD thesis, Université de Liège, 2002.
- [27] Szuta M. The diffusion coefficient of fission-product rare gases in single crystal uranium dioxide during irradiation. *Journal of Nuclear Materials*, 210 :178–186, 1994.
- [28] Forsberg K., Lindstrom F., and Massih A.R. Modelling of some high burnup phenomena in nuclear fuel. In *IAEA technical committee meeting on nuclear fuel behavior*, IAEA-TECDOC-957, pages 251–275, Lake Windermere, UK, 1994. IAEA.
- [29] Booth A.H. A method of calculating fission gas diffusion from  $UO_2$  fuel and its application to the x-2-f loop test. Technical Report CRDC-721, Atomic Energy of Canada Ltd., Chalk River, Ontario, Canada, 1957.
- [30] Emmanuelle Casanova. *Comportement des gaz de fission dans un combustible irradié lors d’un transitoire de puissance*. PhD thesis, Université de Provence, IUSTI, CNRS, UMR 6595, Marseille, Mars 1998.
- [31] Lawrence G.T. A review of the diffusion coefficient of fission-product rare gases in uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*, 71 :195–218, 1978.
- [32] Matzke H.J. Diffusion in ceramic oxide systems. *Adv. Ceramics*, 17 :1–54, 1986.
- [33] Matzke H.J. Gas release mechanisms in  $UO_2$ —a critical review. *Radiation Effects*, 53 :219–242, 1980.
- [34] Miekeley W. and Felix F. Effect of stoichiometry on diffusion of xenon in  $UO_2$ . *Journal of Nuclear Materials*, 42 :297–306, 1972.
- [35] Grimes R.W. and Catlow C.R.A. The stability of fission products in uranium dioxide. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 335 :609–634, 1991.

- [36] Jackson R.A. and Catlow C.R.A. Trapping and solution of fission xe in  $uo_2$ . *Journal of Nuclear Materials*, 127 :161–166, 1985.
- [37] Jackson R.A. and Catlow C.R.A. Trapping and solution of fission xe in  $uo_2$ . *Journal of Nuclear Materials*, 127 :167–169, 1985.
- [38] T. Petit, Jomard G., Lemaignan C., and Pasturel A. Location of krypton atoms in uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*, 275 :119–123, 1999.
- [39] T. Petit, Freyss M., Garcia P., Martin P., Ripert M., Crocombette J.P., and Jollet F. Molecular modelling of transmutation fuels and targets. *Journal of Nuclear Materials*, 320 :133–137, 2003.
- [40] Freyss M., T. Petit, and Crocombette J.P. Point defects in uranium dioxide : Ab initio pseudopotential approach in the generalized gradient approximation. *Journal of Nuclear Materials*, 347 :44–51, 2005.
- [41] Freyss M., Vergnet N., and T. Petit. Ab initio modeling of the behavior of helium and xenon in actinide dioxide nuclear fuels. *Journal of Nuclear Materials*, 352 :144–150, 2006.
- [42] Hirai M., Davies J.H., and Williamson R. Diffusivities of fission gas species in  $uo_2$  and  $(u,gd)o_2$  nuclear fuels during irradiation. *Journal of Nuclear Materials*, 226 :238–251, 1995.
- [43] Nicoll S., Matzke H.J., and Catlow C.R.A. A computational study of the effect of xe concentration on the behaviour of single xe atoms in  $uo_2$ . *Journal of Nuclear Materials*, 226 :51–57, 1995.
- [44] Turnbull J.A., Friskney C.A., Findlay J.R., Johnson F.A., and Walter A.J. The diffusion coefficients of gaseous and volatile species during the irradiation of uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*, 107 :168–184, 1982.
- [45] White R.J. and Tucker M.O. A new fission-gas release model. *Journal of Nuclear Materials*, 118 :1–38, 1983.
- [46] Speight M.W. A calculation on the migration of fission gas in material exhibiting precipitation and re-resolution of gas atoms under irradiation. *Nuclear Science and Engineering*, 37 :180–185, 1969.
- [47] Parfitt D.C. and Grimes R.W. Predicted mechanisms for radiation enhanced helium resolution in uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*, (381) :216–222, 2008.
- [48] Schwen D., Huang M., Bellon P., and Averback R.S. Molecular dynamics simulation of intragranular xe bubble re-resolution in  $uo_2$ . *Journal of Nuclear Materials*, (392) :28–34, 2008.
- [49] Parfitt D.C. and Grimes R.W. Predicting the probability for fission gas resolution into uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*, (392) :28–34, 2008.
- [50] Turnbull J.A. A review of irradiation induced re-resolution in oxide fuels. *Rad. Effects*, 53 :243–250, 1980.
- [51] Nelson R.S. The stability of gaz bubbles in an irradiation environment. *Journal of Nuclear Materials*, 31 :153–161, 1969.
- [52] Veshchunov M.S. On the theory of fission gas bubble evolution in irradiated  $uo_2$  fuel. *Journal of Nuclear Materials*, 277 :67–81, 2000.
- [53] Noirot L. Margaret : An advanced mechanistic model of fission gas behavior in nuclear fuel. *Journal of Nuclear Science and Technologie*, 43 :1149–1160, 2006.
- [54] Lösönen P. On the behaviour of intragranular fission gas in  $uo_2$  fuel. *Journal of Nuclear Materials*, 280 :56–72, 2000.
- [55] Noirot L. Margaret : A comprehensive code for the description of fission gas behavior. *Journal of Nuclear Materials*, 241 :2099–2118, 2011.

- [56] Evans J.H., Van Veen A., and Westerduin K.T. Tem and tds study of gas release from bubbles in krypton-implanted uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*, 195 :250–259, 1992.
- [57] Turnbull J.A. and Cornell R.M. the resolution of fission-gas atoms from bubbles during the irradiation of  $uO_2$  at an elevated temperature. *Journal of Nuclear Materials*, 41 :156–160, 1971.
- [58] Olander D.R. and Wongsawaeng D. Re-resolution of fission gas - a review : Part i. intragranular bubbles. *Journal of Nuclear Materials*, (354) :94–109, 2006.
- [59] Nichols F.A. Kinetics of diffusional motion of pores in solids. a review. *Journal of Nuclear Materials*, 30 :143, 1969.
- [60] J.H Evans. Post-irradiation fission gas release from high burn-up  $uO_2$  fuel annealed under oxidising conditions. *Journal of Nuclear Materials*, 246 :121–125, 1997.
- [61] Evans J.H. The role of directed bubble diffusion to grain boundaries in post-irradiation fission gas release from  $uO_2$  : an quantitative assessment. *Journal of Nuclear Materials*, 238 :175–182, 1996.
- [62] Evans J.H. Inert gas release from metals and  $uO_2$  during high temperature annealing : the role of thermal vacancies. *Journal of Nuclear Materials*, 225 :302–307, 1995.
- [63] van Veen J.H., Evans and A. Comments on "behaviour of inert gas bubbles under chemical concentration gradients" by g.p. tiwari. *Journal of Nuclear Materials*, 252 :156–161, 1998.
- [64] Tiwari G.P. Behaviour of inert gas bubbles under chemical concentration gradients. *Journal of Nuclear Materials*, 232 :119–124, 1996.
- [65] Tiwari G.P. Reply to 'comments on "behaviour of inert gas bubbles under chemical concentration gradients"'. *Journal of Nuclear Materials*, 252 :162–167, 1998.
- [66] Turnbull J.A. The mobility of intragranular bubbles in uranium dioxide during irradiation. *Journal of Nuclear Materials*, 62 :325–328, 1976.
- [67] Mikhlin E.Ya. The mobility of intragranular gas bubbles in uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*, pages 405–408, 1979.
- [68] Evans J.H., vanVeen A., and Westerduin K.T. Investigation into the influence of implanted oxygen on krypton behaviour in uranium dioxide during annealing. *Journal of Nuclear Materials*, 208(3) :211–218, 1994.
- [69] Chkuaseli V.F. and Matzke HJ. Volatil fission product bubble behaviour in uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*, 223 :61–66, 1995.
- [70] Wood M.H., Matthews J.R., and Matthews H.R. Comparison of experiment and nefig model calculations of transient fission gas behaviour. *Journal of Nuclear Materials*, 87 :167–174, 1979.
- [71] Turnbull J.A. and Friskney C.A. Release of fission products from nuclear fuel during irradiation by both lattice and grain boundary diffusion. *Journal of Nuclear Materials*, 58(1) :31–38, 1975.
- [72] Koo Y.-H., Lee B.-H, and Sohn D.-S. Analysis of fission gas release and gaseous swelling in  $uO_2$  fuel under the effect of external restraint. *Journal of Nuclear Materials*, 280 :86–98, 2000.
- [73] Kim Y. and Lee C. Two-step two-stage fission gas release model. pages 727–731, 2004.
- [74] Kogai T. Modelling of fission gas release and gaseous swelling of light water reactor fuels. *Journal of Nuclear Materials*, 244 :131–140, 1997.
- [75] Denis A. and Soba A. Simulation of pellet-cladding thermomechanical interaction and fission gas release. *Nuclear Engineering and Design*, 223 :211–229, 2003.



- [76] R.J. White. The developpment of grain-face porosity in irradiated oxide fuel. *Journal of Nuclear Materials*, 325 :61–77, 2004.
- [77] Ozrin V.D., Shestak V.E., Tarasov V.I., and Veshchunov M.S. Fuel cracking model. Technical Report NSI-SARR-175-2004, IBRAE, November 2004.
- [78] Vincent P.-G., Monerie Y., and Suquet P. Porous materials with two populations of voids under internal pressure : I. instantaneous constitutive relations. *International Journal of Solids and Structures*, 46(3–4) :480 – 506, 2009.
- [79] Gatt J.-M., Monerie Y., Laux D., and Baron D. Elastic behavior of porous ceramics : application to nuclear fuel materials. *Journal of Nuclear Materials*, 336 :145–155, 2005.
- [80] Vincent P.G. *Modélisation micromécanique de la croissance et de la percolation de pores sous pression dans une matrice céramique à haute température*. PhD thesis, Université d’Aix-Marseille I- Provence, 2007.
- [81] Feng T. X., Sheng L. C., Z Z., and Tao H. G. Molecular dynamics simulation of collective behaviour of xe in uo<sub>2</sub>. *Chinese Physics B*, 19(5) :57102, 2010.
- [82] Alba-Simionesco C., Coasne B., Dosseh G., Dudziak G., Gubbins K. E., Radhakrishnan R., and Sliwinska-Bartkowiak M. Effects of confinement on freezing and melting. *Journal of Physical-Condensed Matter*, 82 :R15–R68, 2006.
- [83] Gale J. D. and Rohlf A. L. The general utility lattice program (gulp). *Molecular Simulation*, 29 :291–341, 2003.
- [84] Govers K. *Atomic scale simulations of noble gases behaviour in uranium dioxide*. PhD thesis, Universite Libre de Bruxelles, 2008.
- [85] Ewald P.P. Die berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale. *Annals of Physics*, 64 :253–287, 1921.
- [86] Wolf D., Koblinski P., Phillpot S.R., and Eggebrecht J. Exact method for the simulation of coulombic systems by spherically truncated, pairwise r<sup>-1</sup> summation. *Journal of Chemical Physics*, 110 :8254, 1999.
- [87] Catlow C.R.A. Point defect and electronic properties of uranium dioxide. *Proceedings of Royal Society of London*, 353 :533, 1977.
- [88] Geng H.Y., Chen Y., Kaneta Y., and Kinoshita M. Molecular dynamics study on planar clustering of xenon in uo<sub>2</sub>. *Journal of Alloys and Compounds*, 457 :465, 2008.
- [89] Padel A. and De Novion C.-H. Constantes elastiques des carbures, nitrures et oxydes d’uranium et de plutonium. *Journal of Nuclear Materials*, 33(1) :40 – 51, 1969.
- [90] Jelea A., Ribeiro F., and Pellenq R.J.M. An atomistic modelling of the xenon bubble behavior in t uo<sub>2</sub>. submitted in Journal of chemical Physics.
- [91] A. Chartier, L. Van Brutzel, and M. Freyss. Atomistic study of stability of xenon nanoclusters in uranium oxide. *Physical Review B*, 81 :174111, 2010.
- [92] Brillant G., Gupta F., and Pasturel A. Fission products stability in uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*, 412(1) :170 – 176, 2011.
- [93] Thompson A.E. and Wolverton C. First-principles study of noble gas impurities and defects in uo<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 84 :134111, 2011.
- [94] Geng H.Y., Ying C., Kaneta Y., Kinoshita M., and Wu Q. Interplay of defect cluster and the stability of xenon in uranium dioxide from density functional calculations. *Physical Review B*, 82 :094106, 2010.
- [95] Brearley I.R. and MacInnes D.A. An improved equation of state for inert gases at high pressures. *Journal of Nuclear Materials*, 95(3) :239 – 252, 1980.

- [96] Tang K.T. and Toennies J.P. The van der waals potentials between all the rare gas atoms from he to rn. *Journal of Chemical Physics*, 118 :4976, 2003.
- [97] A. B. Belonoshko, L. Koči, and Rosengren A. Stability of the bcc phase of  $^4\text{He}$  close to the melting curve : A molecular dynamics study. *Physical Review B*, 85 :012503, 2012.
- [98] Maradudin A.A., Montroll E.W., Weiss G.H., and Ipvota I.P. *Theory of lattice dynamics in the harmonic approximation*. New York Academic Press., 1971.
- [99] Leach A.R. *Molecular modelling : principles and applications*. Prentice Hall, 1996.
- [100] Landau L.D. and Lifshitz E.M. *Course of theoretical physics*. Pergamon Press, 1953.
- [101] Kittel C. *Introduction à la physique de l'état solide*. Duno, 1972.
- [102] Tréglia G. and Desjonquères M.-C. Bulk and surface vibrational and thermodynamical properties of fcc transition and noble metals : a systematic study by the continued fraction technique. *Journal of physics*, 46 :987, 1985.
- [103] Arima T., Yamasaki S., Inagaki Y., and Idemitsu K. Evaluation of thermal properties of  $\text{UO}_2$  and  $\text{PuO}_2$  by equilibrium molecular dynamics simulations from 300 to 2000 k. *Journal of Alloys and Compounds*, 400 :43, 2005.
- [104] Lunev A.V. and Tarasov B.A. A classical molecular dynamics study of the correlation between the bredig transition and thermal conductivity of stoichiometric uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*, 415 :217, 2011.
- [105] Skomurski F.N., Ewing R.C., Gale A.L., Rohl ans J.D., and Becker U. Quantum mechanical vs. empirical potential modeling of uranium dioxide ( $\text{UO}_2$ ) surfaces : (111), (110), and (100). *American Mineralogist*, 91 :1761–1772, 2006.
- [106] Jelea A. Etude des bulles de gaz rare dans la matrice d' $\text{UO}_2$  par simulation numérique : Validation des potentiels semi-empiriques pour l' $\text{UO}_2$ . Technical report, IRSN, 2009.
- [107] Martin D.G. *High Temp. High Press.*, 21 :13, 1989.
- [108] Martin D.G. The thermal expansion of solid  $\text{UO}_2$  and (u, pu) mixed oxides : a review and recommendations. *Journal of Nuclear Materials*, 152 :94–101, 1988.
- [109] Hallil A., Amzallag E., Landron S., and Tétot R. Properties of rutile  $\text{TiO}_2$  surfaces from a tight-binding variable-charge model. comparison with ab initio calculations. *Surface Science*, 605, 2011.
- [110] G. Sattonnay, R. Tétot, S. Landron, and M. Hallil. Bulk, surface and defect properties of actinide oxides using a tight-binding variable-charge model, Feb 2011. MMSNF congress.
- [111] Jacek Goniakowski, Fabio Finocchi, and Claudine Noguera. Polarity of oxide surfaces and nanostructures. *Reports on Progress in Physics*, 71(1), Jan 2008.
- [112] A Pojani, F Finocchi, J Goniakowski, and C Noguera. A theoretical study of the stability and electronic structure of the polar {111} face of  $\text{MgO}$ . *Surface Science*, 387(1-3) :354–370, Oct 8 1997.
- [113] Ma Y. and Garofalini S. H. Modified wolf electrostatic summation : Incorporating an empirical charge overlap. *Molecular Simulation*, 31(11) :739–748, 2005.
- [114] Fennell C. J. and Gezelter J. D. Is the ewald summation still necessary? pairwise alternatives to the accepted standard for long-range electrostatics. *Journal of Chemical Physics*, 124 :234104, 2006.
- [115] Yakub E. and Ronchi C. An efficient method for computation of long-ranged coulomb forces in computer simulation of ionic fluids. *Journal of Chemical Physics*, 119 :11556, 2003.

- [116] Fink J.K. Thermophysical properties of uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*, 279 :1, 1999.
- [117] Ronchi C., Sheindlin M., Musella M., and Hyland G. J. Thermal conductivity of uranium dioxide up to 2900 k from simultaneous measurement of the heat capacity and thermal diffusivity. *Journal of applied Physics*, 85 :776, 1999.
- [118] Hyland G.J. Thermal conductivity of solid  $UO_2$  : Critique and recommendation. *Journal of Nuclear Materials*, 113 :183, 1983.
- [119] Harding J.H. and Martin D.G. A recommendation for the thermal conductivity of  $UO_2$ . *Journal of Nuclear Materials*, 166 :223, 1989.
- [120] Goldsmith L.A. and Douglas J.A.M. Measurements of the thermal conductivity of uranium dioxide at 670-1270 k. *Journal of Nuclear Materials*, 47 :31, 1972.
- [121] Pillai C.G.S. and George A.M. Thermal conductivity of uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*, 200 :78, 1992.
- [122] Moore J.P. and McElroy D.L. Thermal conductivity of nearly stoichiometric single-crystal and polycrystalline  $UO_2$ . *Journal of the American Ceramic Society*, 54 :40, 1971.
- [123] Godfrey T.G., Fulkerson W., Kollie T.G., Moore J.P., and McElroy D.L. Thermal conductivity of uranium dioxide from  $-57^\circ$  to  $1100^\circ C$  by a radial heat flow technique. *Journal of the American Ceramic Society*, 48 :297, 1965.
- [124] Konashi K., Ikeshoji T., Kawazoe Y., and Matsui H. A molecular dynamics study of the thermal conductivity of zirconium hydride. *Journal of Alloys and Compounds*, 356 :279, 2003.
- [125] Lemehov S.E., Sobolev V., and Van Uffelen P. Modelling thermal conductivity and self irradiation effects in mixed oxide fuels. *Journal of Nuclear Materials*, 320 :66, 2003.
- [126] Lindan P.J.D. and Gillan M.J. A molecular dynamics study of the thermal conductivity of  $CaF_2$  and  $UO_2$ . *Journal Physics : Condensed Matter*, 3 :3929, 1991.
- [127] Uchida T., Arima T., Idemitsu K., and Inagaki Y. Thermal conductivity of non stoichiometric americium oxide : A molecular dynamics study. *Journal of Nuclear Materials*, 400 :3, 2010.
- [128] Motoyama S. Thermal conductivity of uranium dioxide by nonequilibrium molecular dynamics simulation. *Physical Review B*, 60 :1, 1999.
- [129] Loeb A.L. Thermal conductivity : VIII, a theory of thermal conductivity of porous materials. *Journal American Ceramic Society*, 37 :96, 1954.
- [130] Brandt R. and Neuer G. Thermal conductivity of simfuel. *Journal Non-Equilibrium Thermodynamics*, 1 :3, 1976.
- [131] MacEwan J.R., R.L. Stoute, and M.J.F. Npyley. Effect of porosity on the thermal conductivity of  $UO_2$ . *Journal of Nuclear Materials*, 24 :109, 1967.
- [132] Ondracek G. and Schultz B. The porosity dependence of the thermal conductivity for nuclear fuels. *Journal of Nuclear Materials*, 46 :253, 1972.
- [133] Oh J.-Y., Koo Y.-H., Lee B.-H., and Tahk Y.-W. Evaluation of the effective thermal conductivity of  $UO_2$  fuel combining potts model and finite difference method. *Journal of Nuclear Materials*, 414 :320, 2011.
- [134] Millett P. C. and Tonks M. Meso-scale modeling of the influence of intergranular gas bubbles on effective thermal conductivity. *Journal of Nuclear Materials*, 412 :281, 2011.
- [135] Casado J.M., Harding J.H., and Hyland G.J. Small-polaron hopping in mott-insulating  $UO_2$ . *Journal Physics : Condensed Matter*, 6 :4685, 1994.

- [136] Killeen J.C. The measurement of the electron-to-hole mobility ratio in  $UO_2$  and its effect on thermal conductivity. *Journal of Nuclear Materials*, 92 :136, 1980.
- [137] Sindzingre P. and Gillan M.J. A computer simulation study of transport coefficients in alkali halides. *Journal Physics : Condensed Matter*, 2 :7033, 1990.
- [138] Jund P. and Julien R. Molecular-dynamics calculation of the thermal conductivity in vitreous silica. *Physical review B*, 59 :21, 1999.
- [139] McGaughey A.J.H. and Kaviany M. Phonon transport in molecular dynamics simulations : formulation and thermal conductivity prediction. *Advances in heat transfer*, 39, 2004.
- [140] Brune H. Cours école polytechnique fédérale de lausanne.
- [141] I. Sumirat, Y. Ando, and S. Shimamura. Theoretical consideration of the effect of porosity on thermal conductivity of porous materials. *Journal of Porous Mater*, 13, 2006.
- [142] Wang B.-T., Zhang P., and Eriksson O. Phonon spectrum, thermodynamic properties, and pressure-temperature phase diagram of uranium dioxide. *Condensed Matter electronic structure*, 1201.5003, 2012.
- [143] Jelea A., Colbert M., Ribeiro F., Trégliã G., and Pellenq R.J.M. An atomistic modelling of the porosity impact on  $UO_2$  matrix macroscopic properties. *Journal of Nuclear Materials*, 415 :210–216, 2011.
- [144] Yamazaki S., Arima T., Idemitsu K., and Inagaki Y. Evaluation of thermal conductivity of hyperstoichiometric  $UO_{2+x}$  by molecular dynamics simulation. *International Journal of Thermophysics*, 28, 2007.
- [145] Kamimoto M., Murabayashi M., Takahashi Y., and Mukaibo T. Thermal conductivity of  $UO_2$  and  $U_4O_{10}$  from 100 to 300 K. *Journal of Nuclear Materials*, 46 :309–314, 1973.
- [146] Callaway J. Model for lattice thermal conductivity at low temperatures. *Physical Review*, 113, 1958.
- [147] AlShaikhi A. and Srivastava G.P. Phonon intrinsic mean free path in zincblende  $AlN$ . *Diamond and Related Materials*, 16 :1413–1416, 2007.
- [148] Schelling P.K., Phillpot S.R., and Keblinski P. Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity. *Physical review B*, 65, 2002.
- [149] Klemens P.G. Thermal resistance due to point defects at high temperatures. *Physical Review*, 119, 1960.
- [150] Zan W., Zhonghua N., Ruijie Z., Minhua C., Kedong B., and Yunfei C. The effect of surface roughness on lattice thermal conductivity of silicon nanowires. *Physica B*, 406, 2011.
- [151] Chen Y., Li D., Lukes J.R., and Majumdar A. Monte-carlo simulation of silicon nanowire thermal conductivity. *Journal of Heat Transfer*, 127, 2005.
- [152] Hepplestone S.P. and G.P. Srivastava. Low-temperature mean free path of phonons in carbon nanotubes. *Journal of Physics : Conference Series*, 92, 2007.
- [153] Sahasrabudhe G.G. and Lambade S.D. Temperature dependence of the collective phonon relaxation time and acoustic damping in Ge and Si. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 60, 1999.
- [154] Chen G. Thermal conductivity and ballistic-phonon transport in the cross-plane direction of superlattices. *Physical Review B*, 57, 1997.
- [155] Mezhev-Deglin V.B. Efimov, L.P. Phonon scattering in diamond films. *Physica B*, 263 :745–748, 1999.

- [156] Baillis D. and Randrianalisoa J. Prediction of thermal conductivity of nanostructures : Influence of phobob dispersion approximation. *International Journal of Heat and Mass transfer*, 52 :2516–2527, 2009.
- [157] Terris D., Joulain K., Lemonnier D., Lacroix D., and Chantrenne P. Prediction of the thermal conductivity anisotropy of si nanofilms. results of several numerical methods. *International Journal of thermal sciences*, 48 :1467–1476, 2009.
- [158] Chantrenne P. and Barrat J.-L. Analytical model for the thermal conductivity of nanostructures. *Superlattices and Microstructures*, 35 :173–186, 2004.
- [159] Casimir H.B.G. Notes on the conduction of heat in crystals. *Physica* 5, 5, 1938.
- [160] Rosenblum I., Adler J., and Brandon S. Calculation of thermal properties of diamond from simulated phonon spectra. *Journal of Applied Physics*, 93, 2003.
- [161] Lu X. and Chu J.H. Modification of the lattice thermal conductivity in semiconductor rectangular nanowires. *Physica* 5, 5, 19538.
- [162] Zou J. and Balandin A. Phonon heat conduction in a semiconductor nanowire. *Journal of Applied Physics*, 89, 2000.
- [163] Pabst W. Simple second-order expression : For the porosity dependence of thermal conductivity. *Journal of materials science*, 40 :2667–2669, 2005.
- [164] Mori T. and Tanaka K. Average stress in the matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. *Acta Metallurgica*, 21 :571–574, 1973.
- [165] S. T. Murphy, A. Chartier, L. Van Brutzel, and J-P Crocombette. Free energy of Xe incorporation at point defects and in nanovoids and bubbles in UO<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 85(14), APR 5 2012.
- [166] Oh J.Y., Koo Y., Cheon J.-S., Lee B.-H., and Sohn D.-S. Molecular dynamics simulation of the pressure–volume–temperature data of xenon for a nuclear fuel. *Journal of Nuclear Materials*, 372(1) :89 – 93, 2008.
- [167] Louwerse M.J. and Baerends E.J. Calculation of pressure in case of periodic boundary conditions. *Journal of Chemical Physics Letter*, 421 :138–141, 2006.
- [168] Desjonquères M.C. and Spanjaard D. *Concepts in surface physics*. Spinger, 1993.
- [169] Gerl M. and Issi J.-P. *Traité des matériaux*, volume 8 : Physique des matériaux. Presses polytechniques et universitaires romandes, 1997.