



**AIX MARSEILLE UNIVERSITE**  
**ECOLE DOCTORALE 352**  
UFR SCIENCES

IRSN (Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire)  
CINaM (Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille)

Thèse présentée pour obtenir le grade universitaire de docteur

Discipline : Physique et Science de la Matière  
Spécialité : Matière Condensée et Nanosciences

**Jack ARAYRO**

**Etude théorique de bulles de gaz rares dans une  
matrice céramique à haute température : modélisation  
par des approches semi-empiriques**

Soutenue le 18/12/2015 devant le jury :

Nathalie VAST	CEA	Rapportrice
Jacek GONIAKOWSKI	CNRS	Rapporteur
Anne HEMERYCK	CNRS	Examinatrice
Pierre MULLER	Aix-Marseille Univ.	Examinateur
Guy TREGLIA	CNRS	Directeur de thèse
Fabienne RIBEIRO	IRSN	Co-Directrice de thèse
Christophe GARNIER	AREVA	Invité



## Résumé

Le dioxyde d'uranium  $\text{UO}_2$  est le combustible standard dans les réacteurs nucléaires à eau pressurisée (REP). Durant le fonctionnement du réacteur les pastilles combustibles subissent des contraintes thermiques et mécaniques. Pour cette raison il est très important de bien connaître les propriétés de ce système à la fois dans les conditions de fonctionnement normales et accidentelles (300 à 2000K). Lors des réactions de fission de l'uranium, des gaz rares comme le xénon sont produits à l'intérieur du combustible. En raison de leur faible solubilité, ces gaz vont former des bulles intra- et inter- granulaires dans l' $\text{UO}_2$ . La présence de ces bulles dans le combustible a un impact sur les propriétés macroscopiques de ce dernier. On s'intéresse dans ce travail de thèse à l'étude théorique des bulles intragranulaires et de leur impact sur les propriétés thermomécaniques de l' $\text{UO}_2$  au moyen de modélisations à l'échelle atomique. À cette échelle, les bulles intragranulaires prennent la forme d'un octaèdre facetté, essentiellement suivant les directions (111) et (100). Devant la complexité de l'étude de la stabilité de cet octaèdre, nous avons décomposé le problème afin de pouvoir l'étudier de façon plus systématique et de découpler les différents effets. Dans un premier temps, nous avons déterminé la stabilité des surfaces planes (111) et (100) de l' $\text{UO}_2$  et les modifications de microstructure engendrées par leur relaxation. Dans un deuxième temps, nous avons caractérisé les isothermes d'adsorption du xénon sur ces surfaces relaxées, en les comparant à ceux de l'incorporation dans une boîte vide pour identifier les effets de surface. Une attention particulière a été portée sur la microstructure du xénon dans ces systèmes. Finalement, nous avons effectué une analyse des propriétés mécaniques (profils de pression et de contraintes au voisinage des surfaces), afin de caractériser les quantités pertinentes à prendre en compte dans les modèles micromécaniques permettant de passer aux échelles supérieures.

**Mots-clefs** : Matériaux pour le nucléaire, Modélisation atomique, Xénon, Dioxyde d'uranium, Simulations Monte-Carlo, Potentiel semi-empirique, Comportement thermomécanique .

## Abstract

Uranium dioxide  $\text{UO}_2$  is the standard fuel in nuclear pressurized water reactors (PWR). During the operation of the reactor the fuel pellets undergo thermal and mechanical stresses. For this reason it is very important to understand these thermomechanical properties of this system both in normal operation conditions and accidental situations (300 to 2000K). During fission reactions of uranium, rare gases such as xenon are produced within the fuel. Due to their low solubility, these gases will either be released or form intra- and inter-granular bubbles inside the  $\text{UO}_2$ . The presence of these bubbles in the fuel has an impact on the thermomechanical properties of the latter. We focus in this thesis on the study of intragranular bubbles and their impact on the thermomechanical properties of  $\text{UO}_2$ , through modeling at the atomic scale. At this scale, intragranular bubbles take the shape of an octahedron, presenting mainly (111) and (100) facets. Given the complexity of the study of the stability of this octahedron, we have simplified the problem in order to study it in a more systematic way and to decouple the various effects. First, the stability of (100) and (111) extended surfaces of  $\text{UO}_2$  and microstructural modifications generated by their relaxation were studied. In a second step, we determined adsorption isotherms of xenon on these relaxed surfaces, and compared them to the incorporation ones inside an empty box in order to isolate surface effects. A specific attention has been given to the microstructure of xenon in these systems. Finally, an analysis of the mechanical properties (pressure and stress profiles near by the surface) was achieved in order to get the pertinent quantities that will feed-up micromechanical models at higher scale.

**Keywords** : Nuclear materials, Atomistic modeling, Xenon, Uranium dioxide, Monte-Carlo simulations, Semi-empirical potential, Thermomechanical behavior.



# Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été effectué au sein du Centre Interdisciplinaire de Nanosciences de Marseille (CINaM) et de l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN). Je remercie Claude Henry, Frédéric Fagès du CINaM et Olivier Marchant du LPTM à l'IRSN de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoires. Ce travail n'aurait pu se faire sans le soutien financier de la compagnie AREVA.

Je tiens à remercier Nathalie Vast et Jacek Goniakowski pour avoir accepté d'examiner et de rédiger un rapport sur mon manuscrit de thèse et pour leurs remarques concernant ce manuscrit. Je remercie également Anne Hemeryck, Pierre Muller et Christophe Garnier qui ont accepté de participer au jury et pour leur intérêt envers cette thèse.

Ce travail de thèse n'aurait pu aboutir sans l'encadrement et la bienveillance de Fabienne Ribeiro et Guy Tréglià. C'était une chance d'avoir travaillé avec vous pendant ces trois dures années, durant lesquelles vous m'avez transmis vos riches connaissances scientifiques avec plein d'enthousiasme. Je vous remercie d'avoir été les guides dans ce labyrinthe.

Même si je vous ai peu cotoyés au cours de cette thèse, je remercie les membres du Laboratoire de Physique et Thermodynamique des Matériaux (LPTM, IRSN), pour leur bonne humeur et leurs blagues (parfois pourries).

Durant cette thèse j'ai eu l'immense chance de travailler dans le département Théorie et Simulation Numérique TSN au CINaM et de côtoyer tous les jours des gens très sympas que j'aimerais remercier : Christophe, pour ses blagues et sa bonne humeur ; Andrès, pour les matchs de foot des vendredis ; Alexandre (alias Pancho), pour toute son aide dans les scripts bash ; Christine, pour les discussions à midi ; Hansi, pour les séminaires qu'il a organisés ; Philippe, même si sa présence était rare (c'est dur d'être un maître de conf!) et Claudio arrivé plus tardivement. Côté post-doctorants TSN, merci à Yann pour les soirées pizza-noaille ; Azzam, de m'avoir laissé la chance de bricoler sa voiture ; Rafael, pour la soirée Tex-Mex et de m'avoir toujours rappelé que le Mojito n'est pas mexicain. Côté stagiaires et thésards TSN, je remercie Rajarshi (Alias Captain Raj) qui a vite trouvé sa place parmi nous "keep sailing till u reach Ph.D land" ; Benjamin, pour les soirées riches en joies (et bières) ; Alexis, qui a commencé en stage puis en thèse et les chanceux Mariem et Paul qui profitent de la bienveillance de Fabienne et Guy. Je remercie également Aurélie qui m'a accueilli dans le bureau des thésards et Mehdi qui m'a passé le flambeau de la thèse ; Vincent qui est venu en stage et qui nous a quitté pour la thèse, le Polikarpov est resté notre centre de gravité entre Luminy et Saint-Jérôme. And last but not least, je remercie énormément mes deux co-bureau avec lesquelles nous formons la #DreamTeamTSN : Alice (alias Gamine), merci pour ton support moral, la relecture de ma thèse depuis Boston et plein d'autres choses que je ne cite pas pour ne pas dépasser les deux pages et Léa (alias Marine) pour sa bonne humeur, les photo-montages (all the single ladies!) et les p'tits-déjs du lundi ; merci beaucoup les queens, vous avez fait de ma présence au labo un énorme plaisir quotidien et grâce à vous je connais "OSS 117" et "les visiteurs" (utiles pour avoir une bonne culture française).

Dans un cadre plus large, je voudrai remercier des personnes du CINaM qui m'ont écouté râler durant la fin de ma thèse : merci à Charline pour les virées KFC et Macdo à minuit ; à Maïssa, de m'avoir prêté sa paillasse et ses outils (au final un théoricien

qui fait des manips c'est pas si dangereux que ça!!). Merci à Shu la grande chef du chinois ; à Astrid pour ses "Hello queen Elizabeth" et son soutien, à Aziza qui "bte7kiné lebnéné" (me parlait en libanais) de temps en temps et à Guillem pour les tournois de pétanque qu'on a joué ensemble (même si on n'a pas gagné). J'aimerais également remercier Frederic pour son support en informatique ; Romain, pour les pauses clopes et les blagues ; Vasile pour la balade nocturne dans les calanques (sobres bien sur!) et surtout à Angèle pour m'avoir remonté le moral quand ça n'allait pas.

Je souhaite également remercier mes ami(e)s "hors-labo" de m'avoir encouragé tout le long de ce trajet parfois pénible, merci à Brice et Adrien de m'avoir rappelé que la thèse demande beaucoup de patience et de bières (une pensée aux terrasses de marseille) et à mes amies aixoises : Ellena, Fadia et Muriel (dans l'ordre alphabétique) pour leur soutien dans la dernière étape de cette thèse. Je remercie whatsapp, viber et skype qui m'ont permis de rester en contact avec mes amis lointains (en distance).

Finalement, un énorme merci à mes parents qui m'ont toujours soutenu dans toutes mes décisions, les bonnes comme les mauvaises, en espérant que vous soyiez toujours fiers de moi.

Enfin, je souhaite une très bonne chance à Marine dans sa mission #arayrospatial toward Ph.D planet.





# Table des matières

<b>I</b>	<b>Introduction et contexte de l'étude</b>	<b>12</b>
<b>I.1</b>	<b>Fonctionnement d'un réacteur REP</b>	<b>14</b>
I.1.1	Les circuits constituant du réacteur REP . . . . .	15
I.1.2	Les éléments constituant du réacteur REP . . . . .	16
<b>I.2</b>	<b>Les enjeux de sûreté des réacteurs REP</b>	<b>17</b>
I.2.1	Les barrières de confinement . . . . .	18
I.2.2	Les situations accidentelles . . . . .	18
<b>I.3</b>	<b>Gaz de fission dans le combustible</b>	<b>21</b>
I.3.1	Origine des gaz : réactions de fission . . . . .	21
I.3.2	Comportement des gaz de fission . . . . .	22
<b>I.4</b>	<b>Positionnement du sujet de thèse par rapport aux travaux de l'IRSN</b>	<b>27</b>
<b>II</b>	<b>Méthodologie de l'étude : modélisation à l'échelle atomique</b>	<b>30</b>
<b>II.1</b>	<b>Description des systèmes étudiés</b>	<b>31</b>
II.1.1	Structure cristalline de l' $\text{UO}_2$ parfait . . . . .	31
II.1.2	Bulles intragranulaires de xénon dans l' $\text{UO}_2$ . . . . .	32
<b>II.2</b>	<b>Outils de simulation : Les modèles thermostatistiques</b>	<b>34</b>
II.2.1	Les ensembles thermostatistiques . . . . .	34
II.2.2	Minimisation d'énergie . . . . .	35
II.2.3	Dynamique moléculaire . . . . .	36
II.2.4	Simulations Monte Carlo . . . . .	40
<b>II.3</b>	<b>Modèle énergétique</b>	<b>43</b>
II.3.1	Simulation des interactions entre les atomes de la matrice $\text{UO}_2$ . . . . .	44
II.3.2	Simulation des interactions xénon-xénon et xénon matrice . . . . .	48
II.3.3	Validation de ce potentiel . . . . .	49

<b>II.4 Calcul de pression</b>	<b>53</b>
II.4.1 Calcul de la pression totale du système . . . . .	53
II.4.2 Calcul des contraintes atomiques . . . . .	53
<b>III Stabilité des surfaces <math>\text{UO}_2</math></b>	<b>55</b>
<b>III.1 Construction des surfaces (100) et (111) de l'<math>\text{UO}_2</math></b>	<b>56</b>
III.1.1 La surface d' $\text{UO}_2$ (100) . . . . .	57
III.1.2 La surface d' $\text{UO}_2$ (111) . . . . .	57
<b>III.2 Relaxation/Réorganisation des surfaces</b>	<b>58</b>
III.2.1 Microstructure des surfaces . . . . .	58
III.2.2 Énergie des surfaces . . . . .	61
<b>III.3 Stabilité des surfaces selon leur potentiel électrostatique</b>	<b>63</b>
III.3.1 Surface d' $\text{UO}_2$ non polaire (111) . . . . .	64
III.3.2 Surface d' $\text{UO}_2$ polaire (100) . . . . .	65
III.3.3 Comment guérir la polarité de la surface (100) ? . . . . .	65
III.3.4 Comparaison avec la surface (100) à polarité pré-guérie (PPG) . . . . .	66
<b>III.4 Conclusion</b>	<b>68</b>
<b>IV Adsorption du xénon</b>	<b>70</b>
<b>IV.1 Étude du xénon pur</b>	<b>71</b>
IV.1.1 Incorporation du xénon dans une boîte vide . . . . .	71
IV.1.2 Structuration du xénon à partir d'un germe CFC ou CC . . . . .	76
<b>IV.2 Adsorption du xénon sur les surfaces d'<math>\text{UO}_2</math></b>	<b>79</b>
IV.2.1 Surface d' $\text{UO}_2$ (111) . . . . .	80
IV.2.2 Surface d' $\text{UO}_2$ (100) relaxée . . . . .	83
<b>IV.3 Comparaison entre boîte vide, surface d'<math>\text{UO}_2</math> (111) et (100)</b>	<b>86</b>
<b>IV.4 Conclusion</b>	<b>87</b>

<b>V</b>	<b>Analyse mécanique</b>	<b>89</b>
<b>V.1</b>	<b>Pression du xénon pur</b>	<b>90</b>
<b>V.2</b>	<b>Contraintes locales dans l'UO<sub>2</sub></b>	<b>91</b>
V.2.1	Évolution des contraintes près d'une surface (111) . . . . .	91
V.2.2	Évolution des contraintes près d'une surface (100) . . . . .	93
V.2.3	Analyse de la pression . . . . .	94
V.2.4	Effet de la température sur la contrainte à la surface . . . . .	95
<b>V.3</b>	<b>Les contraintes locales dans le système UO<sub>2</sub> + Xe</b>	<b>96</b>
V.3.1	Évolution des contraintes près d'une surface (111) . . . . .	96
V.3.2	Évolution des contraintes près d'une surface (100) . . . . .	100
<b>V.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>104</b>
	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>109</b>
	<b>Références</b>	<b>117</b>

## Première partie

# Introduction et contexte de l'étude

## Sommaire

---

<b>I.1</b>	<b>Fonctionnement d'un réacteur REP</b>	<b>14</b>
I.1.1	Les circuits constituant du réacteur REP . . . . .	15
I.1.2	Les éléments constituant du réacteur REP . . . . .	16
<b>I.2</b>	<b>Les enjeux de sûreté des réacteurs REP</b>	<b>17</b>
I.2.1	Les barrières de confinement . . . . .	18
I.2.2	Les situations accidentelles . . . . .	18
<b>I.3</b>	<b>Gaz de fission dans le combustible</b>	<b>21</b>
I.3.1	Origine des gaz : réactions de fission . . . . .	21
I.3.2	Comportement des gaz de fission . . . . .	22
I.3.2.1	Relâchement des gaz de fission . . . . .	23
I.3.2.2	Les bulles intergranulaires . . . . .	24
I.3.2.3	Les bulles intragranulaires . . . . .	25
<b>I.4</b>	<b>Positionnement du sujet de thèse par rapport aux travaux de l'IRSN</b>	<b>27</b>

---

Les besoins mondiaux en énergie sont voués à augmenter sous la pression, d'une part de la croissance démographique et de l'accès du plus grand nombre à l'énergie, et d'autre part de la croissance économique. A ce constat s'ajoutent deux phénomènes incontournables : l'épuisement programmé des énergies fossiles et le changement climatique dû à l'effet de serre causé par les importantes émissions de CO<sub>2</sub>. Les réponses aux défis de l'augmentation de la demande en énergie, du changement climatique et de l'épuisement des ressources fossiles sont intimement liées. Trouver des solutions alternatives à la combustion des énergies fossiles est un véritable enjeu, puisqu'elles doivent être à la fois économiquement rentables et non émettrices de CO<sub>2</sub>, ce qui est le cas de l'énergie nucléaire. Cette source d'énergie a d'abord été utilisée dans le domaine militaire pendant les années 40, puis pour produire de l'électricité à partir des années 50.

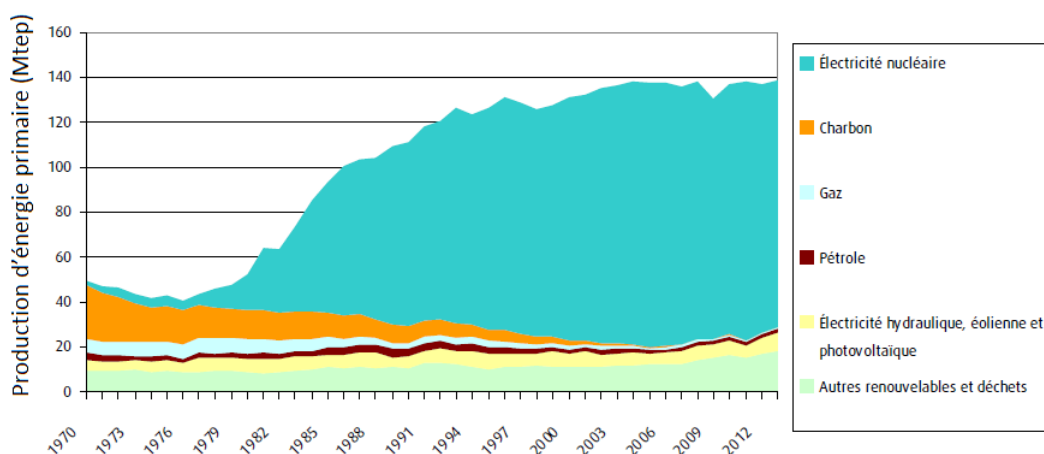


Figure I.1 – Production d'énergie en France depuis 1970 [1].

Dans les années 1970, afin d'assurer son indépendance énergétique vis-à-vis des pays producteurs de pétrole, la France a choisi de développer fortement l'énergie nucléaire. Dans un premier temps, la filière Uranium Naturel Graphite Gaz (UNGG) a été développée afin d'éviter d'avoir recours à l'enrichissement de l'uranium. Après l'arrêt du développement de cette filière, l'état français a choisi la filière Réacteur à Eau Pressurisée (REP) pour le développement du parc nucléaire français.

Cette orientation politique est clairement visible sur la figure I.1 [1] où l'on peut observer une augmentation continue de la production d'électricité d'origine nucléaire jusque dans les années 2000.

En conséquence, l'énergie électrique produite à partir d'énergie thermonucléaire représente aujourd'hui près de 80% de la production totale d'électricité (cf. figure I.2) [2]. Le parc électronucléaire français, permettant de produire cette électricité, est constitué de 58 réacteurs répartis sur 19 sites. L'intégralité de ce parc est constituée de réacteurs de type REP.

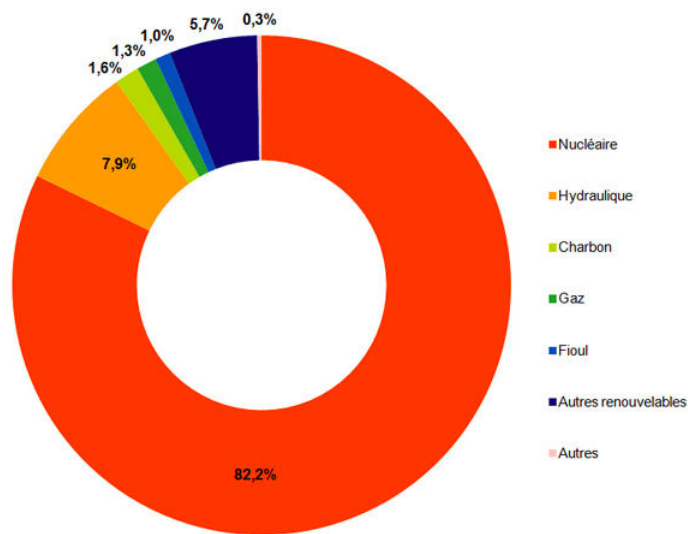


Figure I.2 – Origine de l'électricité en France en 2015 [2].

## I.1 Fonctionnement d'un réacteur REP

Le principe global du fonctionnement d'un réacteur nucléaire est le même que celui d'une centrale thermique : l'électricité est obtenue à partir d'une énergie thermique, transformée de façon intermédiaire en énergie mécanique.

Le principe de production de l'électricité dans un réacteur nucléaire est schématisé sur la figure I.3.

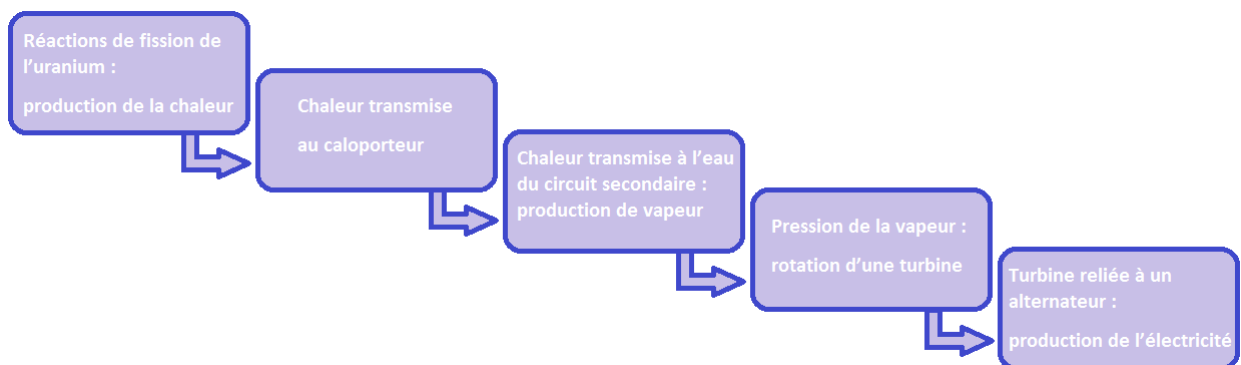


Figure I.3 – Principe de fonctionnement d'un réacteur nucléaire.

Contrairement au cas d'une centrale thermique classique où la chaleur est produite par combustion d'un carburant fossile (pétrole, charbon ou gaz naturel), dans un réacteur nucléaire l'énergie thermique est produite par des réactions de fissions nucléaires.

## I.1.1 Les circuits constituant du réacteur REP

Le réacteur REP, schématisé sur la figure I.4, comporte trois circuits distincts :

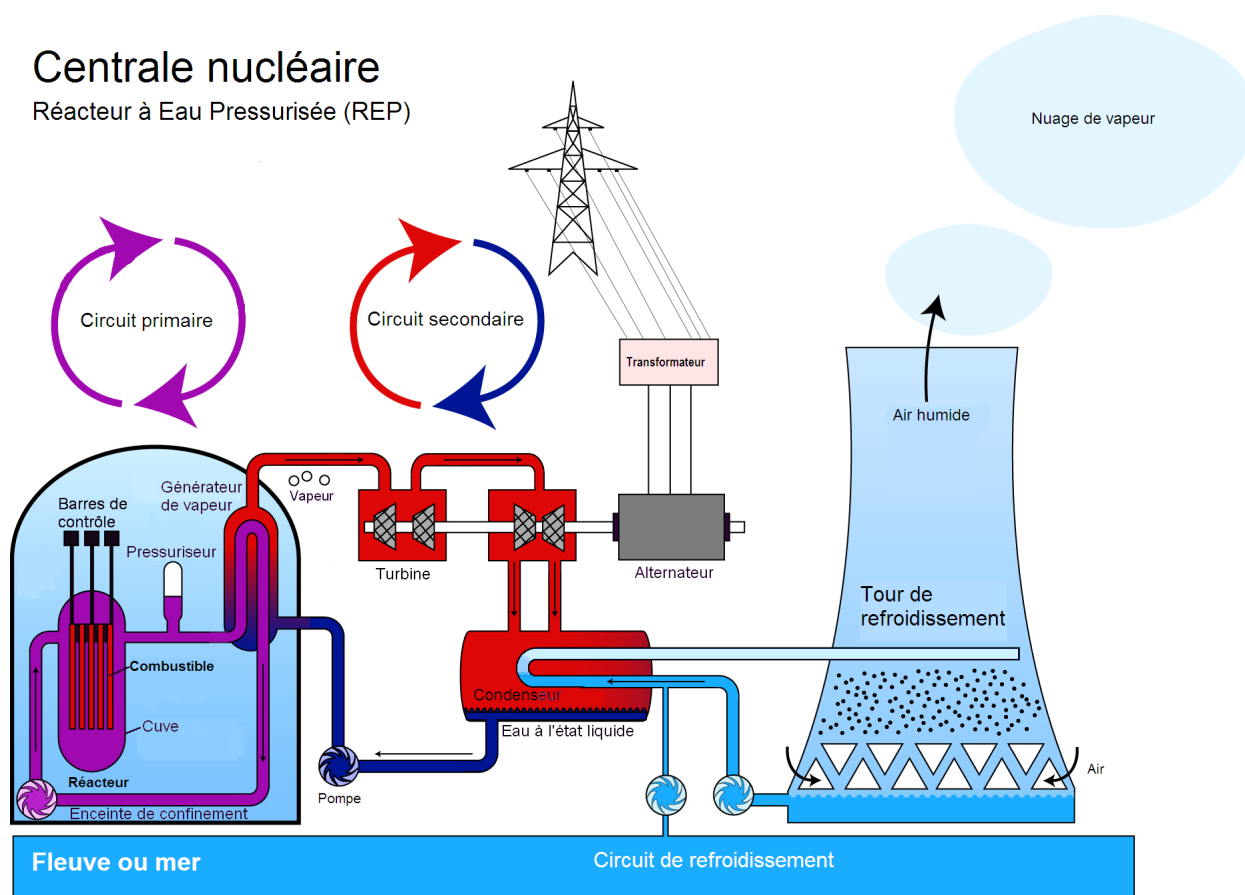


Figure I.4 – Schéma présentant les circuits constituant du réacteur REP [3].

### — Le circuit primaire

Le circuit primaire peut être décomposé en quatre parties traversées par un fluide, nommé « le caloporteur ». Les quatre constituants de ce circuit sont :

- **La cuve** qui contient les assemblages de combustibles et permet le contact entre ces derniers et le fluide caloporteur. Pour les REP, les températures d'entrée et de sortie du caloporteur dans la cuve sont respectivement de 296 °C et de 330 °C [2].
- **Le pressuriseur** qui maintient la pression du fluide caloporteur à 155 bar afin que le caloporteur ne soit pas vaporisé et reste dans l'état liquide.
- **Les pompes primaires** qui permettent d'assurer la circulation du fluide caloporteur entre les composantes du circuit primaire.
- **Le générateur de vapeur** qui permet de récupérer l'énergie thermique du caloporteur et de la transférer au circuit secondaire. Le générateur de vapeur appartient donc au circuit primaire mais aussi au circuit secondaire.

— **Le circuit secondaire**

Le circuit secondaire récupère l'énergie du circuit primaire. Il contient de l'eau faiblement pressurisée qui va se vaporiser dans un générateur de vapeur. La vapeur ainsi produite est envoyée dans une turbine, entraînant un alternateur qui lui est couplé. L'alternateur produit un courant électrique dont la puissance peut atteindre 1450 MW. La vapeur secondaire est condensée à la sortie de la turbine et transformée en eau tiède. Pour plus d'efficacité cette eau doit être refroidie avant d'être redirigée vers les générateurs de vapeur.

— **Le circuit tertiaire**

Également appelé circuit de refroidissement, le circuit tertiaire permet de refroidir l'eau du circuit secondaire provenant de la condensation de vapeur. Ce circuit est alimenté par de l'eau froide provenant, soit directement d'une source d'eau naturelle voisine (rivière ou fleuve) soit d'un circuit fermé d'eau qui se refroidit dans une tour de refroidissement grâce à un système de circulation d'air ascendant qui permet d'évacuer la chaleur sous forme de vapeur d'eau.

Il est important de préciser que les circuits primaire et secondaire fonctionnent en mode fermé, c'est-à-dire qu'ils n'échangent pas de matière avec l'environnement ou les autres circuits, afin d'éviter tout risque de contamination nucléaire.

## I.1.2 Les éléments constituant du réacteur REP

Les éléments constitutifs essentiels d'un réacteur nucléaire sont : le combustible, le modérateur et le caloporteur.

— **Le combustible**

Le combustible nucléaire utilisé dans les réacteurs REP est majoritairement formé du dioxyde d'uranium  $\text{UO}_2$  et du Mélange d'Oxydes (MOX) formé d'un mélange d' $\text{UO}_2$  et de dioxyde de Plutonium ( $\text{PuO}_2$ ). Après son enrichissement à hauteur de 3 à 5% en  $^{235}\text{U}$  (pour rappel, la concentration de cet isotope n'est que de 0,71% dans l'uranium naturel, contre 99,2% pour l'isotope 238), l' $\text{UO}_2$  est comprimé sous forme de pastilles de 8 mm de diamètre et de 14 mm de hauteur. Les pastilles (environ 300) sont introduites dans de longs tubes ou gaines de 4,5 mètres de long, fabriqués à partir d'un alliage à base de zirconium. L'utilisation d'alliages de zirconium est motivée par sa transparence aux neutrons, qui leur permet de sortir du crayon combustible. C'est aussi un matériau connu pour son étanchéité et sa résistance à hautes température et pression. Chaque gaine est scellée aux extrémités par deux bouchons. L'ensemble constitue le "crayon combustible". Les crayons sont maintenus dans une structure métallique réalisée le plus souvent en alliage de zirconium et liés en faisceaux de section carrée pour constituer un assemblage de combustible (cf. figure I.5) [4]. Chaque assemblage comporte 264 crayons [5].

Il faut noter que dans les assemblages de combustible, certains tubes sont réservés aux grappes de commande. Elles sont fabriquées à base de bore, connu pour être un bon absorbant de neutron. Ces barres sont mobiles dans le cœur du réacteur :



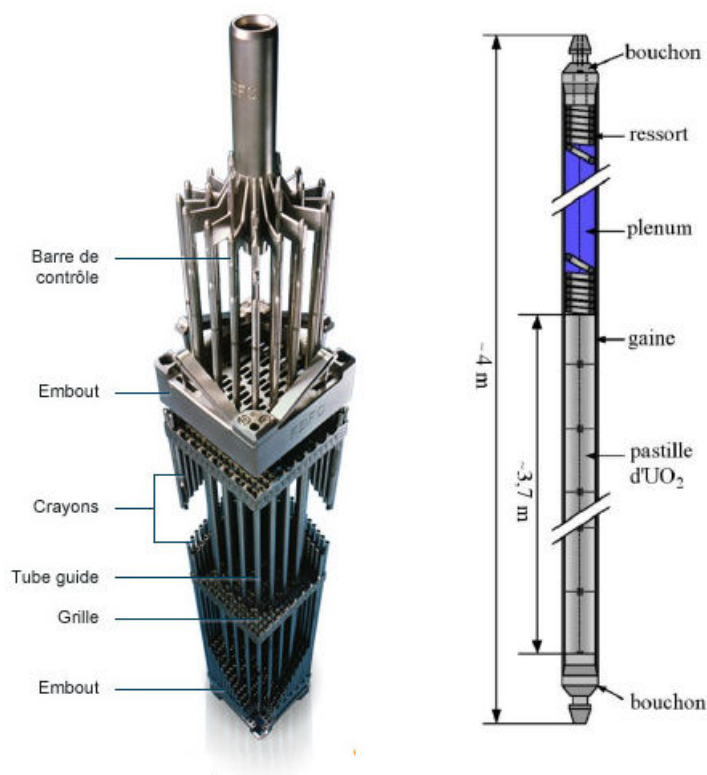


Figure I.5 – Assemblage combustible d'un réacteur REP (à gauche) [4] et le crayon combustible (à droite) [5].

elles peuvent être remontées ou extraites en fonction du nombre de neutrons à absorber, ce qui permet de piloter le réacteur. Un réacteur REP contient entre 121 et 250 assemblages combustibles.

#### — Le caloporteur

L'énergie libérée sous forme de chaleur lors de la fission doit être récupérée pour servir à la production d'électricité. Ce rôle est assuré par le caloporteur. Comme son nom l'indique, il s'agit d'un fluide transporteur de chaleur. En circulant autour des crayons combustibles, ce fluide joue deux rôles : évacuer la chaleur du combustible hors du cœur du réacteur, et maintenir la température de celui-ci à une valeur compatible avec la tenue des matériaux. Dans les REP le caloporteur utilisé est l'eau liquide.

#### — Le modérateur

Dans les REP, l'eau, déjà caloporteur, est aussi utilisée comme modérateur afin de ralentir les neutrons produits par les réactions de fission, et ainsi permettre une réaction en chaîne de fission efficace.

## I.2 Les enjeux de sûreté des réacteurs REP

Pour qu'un réacteur nucléaire puisse fonctionner en toute sécurité, il faut assurer à tout moment la protection du public et de l'environnement contre les radiations

nucléaires nocives. Cette protection repose sur l'interposition en série de « barrières de confinement », afin d'éviter un relâchement accidentel de matières radioactives. A ces barrières sont associées des exigences en termes de résistance et d'étanchéité. Elles doivent résister aux différentes contraintes résultant du fonctionnement normal du réacteur, mais aussi à celles issues de situations accidentelles et assurer le confinement des éléments radioactifs.

### I.2.1 Les barrières de confinement

Dans les REP, trois « barrières » successives sont définies pour contenir les radioéléments et les rayonnements.

— Première barrière : **la gaine et le combustible**

En plus de son rôle de contenant des pastilles combustible, la gaine combustible constitue la première barrière de confinement de la matière radioactive dans un réacteur.

A cette barrière s'ajoute le combustible lui-même, qui doit en premier lieu limiter le relâchement des produits radioactifs. Un jeu entre la pastille et la gaine est prévu pour éviter les contraintes sur la gaine liées au gonflement des pastilles combustible. De même, un volume vide se situe dans la partie supérieure du crayon combustible pour retenir les produits de fissions gazeux relâchés afin d'éviter la surpressurisation des crayons.

— Deuxième barrière : **le circuit primaire**

Dans ce circuit, l'eau qui circule est activée par le flux neutronique, elle doit rester confinée. De plus, cette enveloppe est capable de retenir la dispersion des produits radioactifs contenus dans le combustible si les gaines venaient à défailir.

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

L'enceinte de confinement, c'est-à-dire le bâtiment en béton qui abrite le circuit primaire, est le dernier rempart à la dissémination de produits radioactifs. L'enceinte est maintenue en dépression ce qui évite que la radioactivité présente dans le bâtiment ne s'échappe à l'extérieur.

Pour exploiter de façon sûre l'énergie nucléaire, il faut donc assurer la tenue de ces différentes barrières en toute situation, normale, mais aussi incidentelle et accidentelle.

### I.2.2 Les situations accidentelles

Malgré les précautions prises pour assurer le fonctionnement sûr d'un réacteur nucléaire, un accident ne peut jamais être exclu. Les conséquences d'un tel accident sur la santé de l'homme et l'environnement peuvent être graves, c'est la raison pour laquelle l'Institut de Radioprotection et Sûreté Nucléaire (IRSN) développe des programmes de recherche et étudie les accidents nucléaires afin de contribuer à les prévenir et à limiter

leurs conséquences nuisibles. Ces programmes reposent sur deux grands axes. Ils s'appuient d'une part sur le développement de réacteurs expérimentaux qui constituent des équipements privilégiés pour étudier le comportement des combustibles nucléaires en régime accidentel. Ils se basent d'autre part sur le développement de logiciels de simulation qui visent essentiellement à simuler le comportement thermique et mécanique du crayon combustible et de transposer les résultats des essais à l'échelle réelle des réacteurs nucléaires.

De façon générale, les situations accidentelles sont la conséquence d'un déséquilibre entre la puissance produite par le combustible et la puissance évacuée par le fluide caloporteur. L'ensemble de ces régimes peut être regroupé en deux catégories d'accidents : l'accident de refroidissement ou de perte du réfrigérant et l'accident de réactivité. Ces accidents sont des accidents de fonctionnement, dont la probabilité d'occurrence est comprise entre  $10^{-4}$  et  $10^{-6}$  par réacteur et par an [6].

En cas de défaillance des systèmes de protection et de sauvegarde, on entre ensuite dans une autre catégorie d'accident, dénommée « accident grave », caractérisée par une destruction et une fusion étendue du cœur accompagnées d'une importante émission de radioactivité, qu'il conviendra de maintenir dans l'enceinte du réacteur. Pour les deux catégories susmentionnées (accidents de refroidissement et accidents de réactivité), la démarche de sûreté doit établir des critères d'état physique et de comportement du combustible à respecter en toute situation pour garantir la possibilité de refroidir le cœur et donc son intégrité.

Comme ces deux scénarios d'accident ont des déroulements et des impacts sur le comportement du combustible différents, il convient de les détailler davantage.

— **L'accident de refroidissement**

Ce type d'accident résulte d'un défaut de refroidissement du cœur. Il s'agit d'accidents relativement lents, pouvant durer entre une dizaine de minutes et plusieurs heures. Pour les REP, l'Accident de Perte de Réfrigérant Primaire (APRP, ou LOCA, en anglais : « Loss of Coolant Accident ») est considéré comme un accident type de cette catégorie. Cet accident est en général dû à la rupture d'une canalisation principale du circuit primaire. Cette rupture entraîne la dépressurisation de ce circuit, conduisant à une vaporisation de l'eau. Malgré l'arrêt des réactions de fission induit par la chute des barres de commande, le combustible du cœur continue de chauffer sous l'action de la puissance résiduelle, due à l'accumulation des produits de fission. Pour éviter les conséquences nuisibles de cet accident, il est impératif d'évacuer l'énergie du cœur par la mise en œuvre immédiate du système d'injection d'eau de secours.

— **L'accident de réactivité (RIA, de l'anglais « Reactivity Induced Accident »)**

Un accident de réactivité, comme son nom l'indique, résulte d'une augmentation indésirable du taux de fission et donc de la puissance dans un réacteur. Pour les REP, cet accident peut provenir de l'éjection de grappes de commandes ou d'une

dilution accidentelle de l'eau borée du circuit primaire par de l'eau non borée (par exemple, celle provenant du circuit secondaire en cas d'une rupture des tuyaux reliant les deux circuits). Dans le premier cas, cet accident induit un transitoire neutronique pendant quelques dizaines de millisecondes au voisinage de la barre de contrôle éjectée. Ce transitoire se traduit par une augmentation brusque de la température et de la puissance du combustible. Il peut endommager le cœur du réacteur et, dans les situations extrêmes, causer sa rupture.

Le RIA se divise en deux phases :

- La première phase de cet accident dure quelques millisecondes, durant lesquelles une montée abrupte de la température a lieu. On parle ici d'un réchauffement quasi-adiabatique. Par conséquent, la pastille combustible subit une dilatation thermique. La présence de gaz occlus dans la matrice sous la forme de bulles peut conduire lors de ce transitoire thermique à un gonflement additionnel. Quand l'augmentation du volume de la pastille dépasse le jeu pastille-gaine, la pastille entre en contact direct avec la gaine qui subit alors une contrainte mécanique augmentant le risque de rupture du crayon. En cas de rupture, le combustible chaud se disperse dans le circuit primaire et entre en contact direct avec l'eau provoquant sa vaporisation, avec risque d'explosion vapeur et de dégradation des crayons combustibles voisins ;
  
- La deuxième phase de l'accident, gouvernée par l'évolution thermique du système, s'étend sur quelques secondes (jusqu'à une dizaine de secondes). Elle conduit à un fort accroissement de la température de la gaine, avec un risque d'ébullition de l'eau qui l'entoure. En cas d'ébullition, un film de vapeur se forme autour du crayon, dégradant ainsi les échanges thermiques crayon-caloporteur, ce qui augmente encore la température du crayon. La présence de la couche de vapeur réduit la pression à l'extérieur de la gaine. L'écart de pression entre l'intérieur et l'extérieur du crayon, ainsi que la ductilité de la gaine à hautes températures peuvent conduire au ballonnement, voire à la rupture, de la gaine. Là encore, les gaz rares générés par la fission vont jouer un rôle important puisque si ils sont libérés dans le jeu pastilles gaine, ils contribuent au chargement mécanique de cette dernière.

Le Laboratoire de Physique et Thermomécanique des Matériaux (LPTM) a pour mission d'étudier le RIA afin de contribuer à prévenir ce type d'accident ou d'en limiter les conséquences. Dans ce but, il réalise des études afin de modéliser l'ensemble du comportement thermomécanique du combustible et son évolution au cours de ces accidents. En particulier, le code de calcul macroscopique SCANAIR[7] est développé au sein du laboratoire et vise à décrire l'ensemble de la séquence accidentelle RIA.

## I.3 Gaz de fission dans le combustible

### I.3.1 Origine des gaz : réactions de fission

Dans un réacteur REP, les réactions de fission sont produites par interaction des neutrons lents, aussi appelés neutrons thermiques, avec le combustible nucléaire. Comme le montre la Figure I.6, la probabilité qu'un noyau d'uranium ou de plutonium fissionne suite à l'interaction avec un neutron (section efficace de fission) dépend de l'énergie du neutron. La probabilité de fission de  $^{235}\text{U}$  et  $^{239}\text{Pu}$  avec les neutrons thermiques est grande, par contre celle de  $^{238}\text{U}$  est *quasi* nulle.

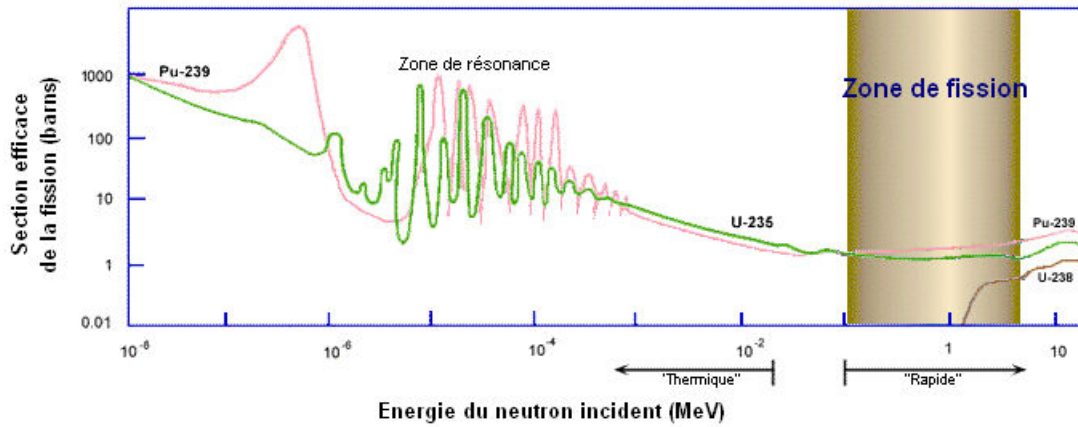
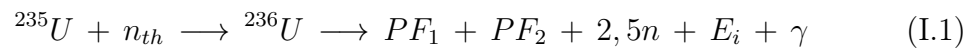
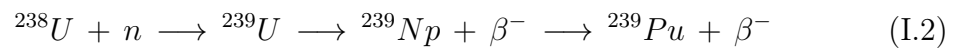


Figure I.6 – Section efficace de la fission de  $^{235}\text{U}$  et du  $^{239}\text{Pu}$  avec les neutrons rapides et thermiques [8].

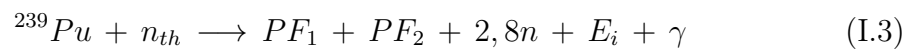
Chaque réaction de fission, comme décrit par l'équation (I.1), génère des produits de fission notés  $PF_i$  ainsi que 2 ou 3 neutrons  $n$ , de l'énergie  $E_i$  et éventuellement un photon  $\gamma$  :



Malgré leur faible section efficace avec les neutrons thermiques, les noyaux  $^{238}\text{U}$  produisent par captures fertiles des noyaux de  $^{239}\text{Pu}$  et des rayonnements  $\beta^-$  (électrons) suivant l'équation (I.2).



Les noyaux fissiles de  $^{239}\text{Pu}$  présents initialement dans le combustible MOX ou produits par captures neutroniques fertiles d' $^{238}\text{U}$ , fissionnent suivant la réaction (I.3).



Lors de la fission, l'énergie produite est majoritairement libérée de façon quasiment instantanée sous forme d'énergie cinétique des produits de fission et des neutrons

produits. Chaque neutron emporte donc une énergie d'environ 2 MeV. Pour que la réaction de fission soit auto-entretenue (réaction en chaîne), c'est-à-dire que les neutrons produits puissent à leur tour provoquer la fission d'autres noyaux d'uranium, il faut qu'ils soient ralentis. En effet, seuls les neutrons thermiques permettent la fission de l' $^{235}\text{U}$  et du  $^{239}\text{Pu}$ . L'eau qui entoure les crayons de combustible joue le rôle de modérateur permettant de ralentir les neutrons rapides jusqu'à la vitesse thermique. Pour ne pas avoir un emballement de puissance, la réaction en chaîne au cœur du réacteur doit être maîtrisée et un rythme de fission maintenu constant. Ainsi, sur les deux ou trois neutrons libérés lors d'une fission, une partie doit provoquer une nouvelle fission, le reste est capturé par l'environnement du réacteur et en partie par les grappes de contrôle. Un équilibre doit être atteint, permettant de contrôler à tout moment les réactions de fissions. Un exemple de réaction de fission en chaîne est schématisée sur la figure I.7.

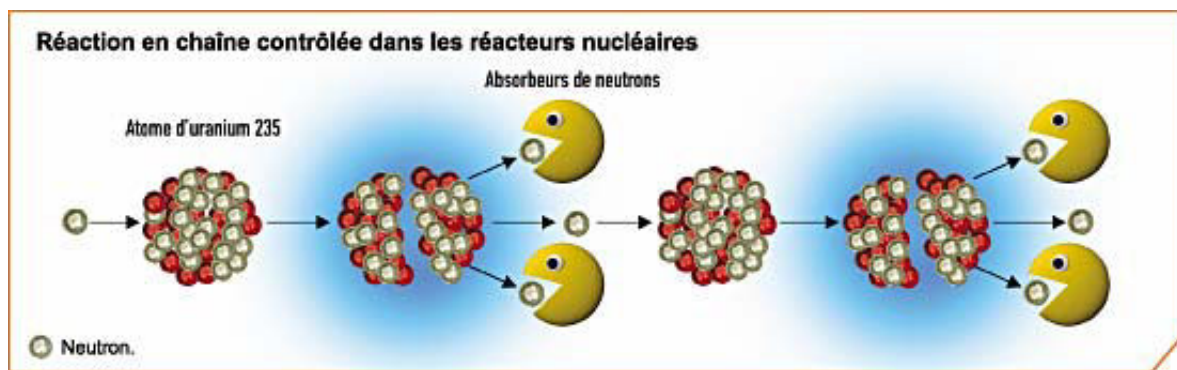


Figure I.7 – Schéma présentant la réaction de fission en chaîne de l'uranium [9].

De leur côté, les produits de fission cèdent une partie de leur énergie cinétique sous forme d'excitation électromagnétique et le reste en subissant des chocs avec les autres atomes du combustible. Ces chocs vont transformer l'énergie cinétique des produits de fission en énergie thermique, produisant ainsi de la chaleur, évacuée par le caloporteur.

La répartition des produits de fission lors de la fission de l' $^{235}\text{U}$  et du  $^{239}\text{Pu}$  par des neutrons rapides et thermiques est présentée sur la figure I.8. Les produits de fission créés sont de natures chimiques très différentes les uns des autres. Le produit de fission gazeux le plus abondant est le xénon (il représente 13,4% des produits de fission), puis le krypton (à hauteur de 1,8%) [10].

### I.3.2 Comportement des gaz de fission

Le xénon et le krypton, produits de fission abondants, sont des gaz rares insolubles dans la matrice d' $\text{UO}_2$  [12], où ils sont produits. Ils sont donc susceptibles de migrer et de précipiter sous forme de bulles intragranulaires (dans les grains) et intergranulaires (aux joints de grains), ou bien d'être relâchés dans les espaces vides entre la pastille combustible et la gaine du crayon, comme l'illustre la figure I.9.

Dans les paragraphes suivants nous détaillerons quelques phénomènes importants auxquels les gaz de fission sont exposés : le relâchement des gaz, puis leur confinement sous forme de bulles intergranulaires et intragranulaires.

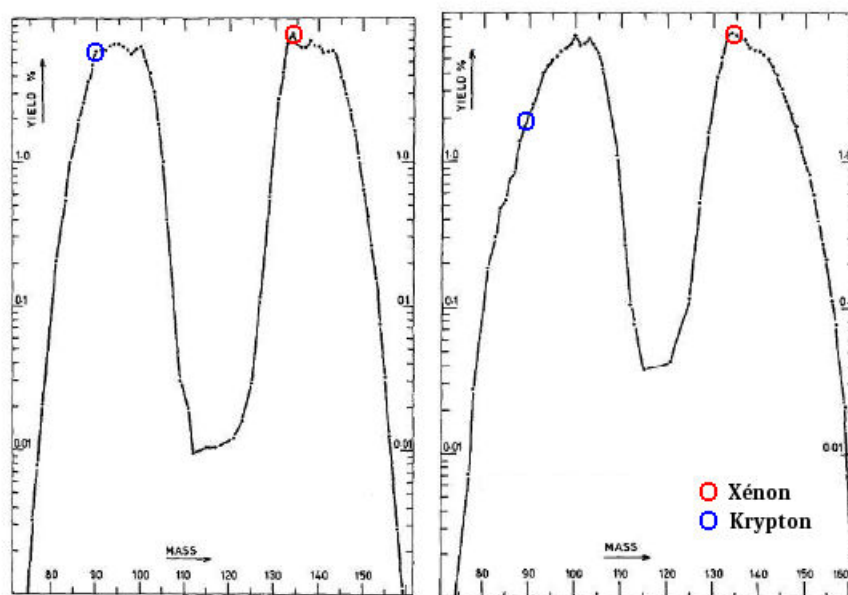


Figure I.8 – Répartition de masse des produits de fission de l' $^{235}\text{U}$  (à gauche) et du  $^{239}\text{Pu}$  (à droite) [11].

### I.3.2.1 Relâchement des gaz de fission

Les produits de fission sont considérés comme relâchés lorsqu'ils sortent de la matrice dans laquelle ils sont formés. Plusieurs mécanismes sont à l'origine de ce relâchement suivant la température de la pastille combustible qui les contient.

#### — Aux températures inférieures à $1000^\circ\text{C}$

Les atomes de gaz rare sont piégés à l'intérieur de la matrice et seuls les atomes de gaz produits à proximité de la surface du combustible vont pouvoir être relâchés. En effet, après une réaction de fission, les atomes de xénon produits ont une énergie cinétique suffisante pour parcourir une distance comprise entre 6 et  $9\mu\text{m}$  [14], avant qu'ils ne soient arrêtés suite à leurs interactions avec les atomes avoisinants. En plus, les produits de fission peuvent expulser balistiquement les atomes de gaz situés à proximité des bords.

#### — Aux températures comprises entre $1000^\circ\text{C}$ et $1600^\circ\text{C}$

Dans cet intervalle de température, la diffusion atomique dans l' $\text{UO}_2$  est activée. Des études sur l'emplacement des atomes de gaz dans la matrice d' $\text{UO}_2$  ont montré l'existence de sites préférentiels liés à des défauts lacunaires [15; 16; 17]. Les atomes de gaz sont susceptibles de changer de site d'incorporation s'ils possèdent une énergie, suffisante pour parcourir le chemin reliant deux sites d'incorporation adjacents. Cette diffusion est donc liée à la présence des défauts, fortement influencée par l'irradiation et le taux d'épuisement du combustible. Les atomes de gaz rare peuvent diffuser à l'intérieur du combustible et ensuite soit se rassembler à l'intérieur des grains et former des bulles intragranulaires, soit atteindre les joints de grains. L'accumulation des atomes de gaz au niveau des joints de grains forme ensuite un

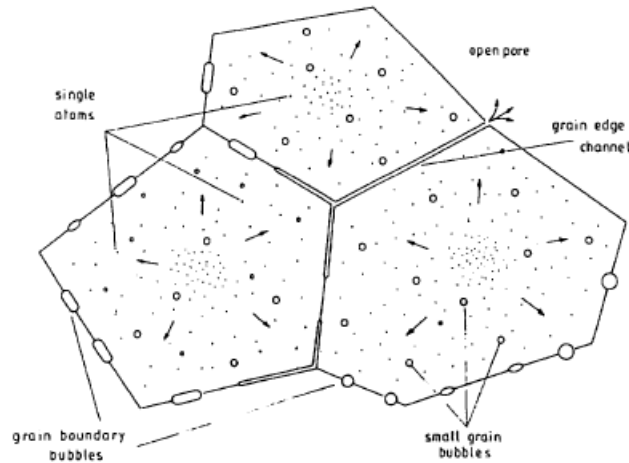


Figure I.9 – Schéma de grains  $\text{UO}_2$  illustrant les mécanismes de relâchement des gaz de fission [13].

réseau interconnecté (entre les joints de grains), permettant le relâchement du gaz vers l'extérieur.

#### — Aux températures supérieures à $1600^\circ\text{C}$

Les bulles de gaz intragranulaires formées au préalable vont pouvoir migrer vers les joints de grains, se rassembler pour former un réseau entre les grains et sortir vers l'extérieur de la pastille combustible.

Le comportement des gaz de fission est un phénomène primordial en terme de sûreté nucléaire pendant un accident de type RIA. Comme expliqué précédemment, lors de la première phase du RIA, durant laquelle le combustible entre en contact direct avec la gaine, le gaz piégé sous forme de bulles est susceptible de provoquer un gonflement additionnel sous l'effet du transitoire thermique.

En revanche, durant la deuxième phase du RIA, le relâchement des gaz de fission est une menace pour l'intégrité de la gaine. En effet, durant cette phase, les gaz relâchés augmentent la pression à l'intérieur du crayon, augmentant ainsi l'écart de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la gaine qui se ballonne et risque de se rompre. De plus, la présence du gaz de fission dans le jeu pastille-gaine modifie la conductivité thermique du crayon combustible et perturbe l'évacuation de la chaleur.

Il est donc très important, d'un point de vue de la sûreté, de savoir dans quel état se trouve ce gaz et l'impact qu'il a sur la thermomécanique du crayon.

#### I.3.2.2 Les bulles intergranulaires

Comme évoqué précédemment, les atomes de gaz produits à l'intérieur des grains peuvent migrer et atteindre les joints de grains où ils s'accumulent. Quand la quantité de gaz accumulée au niveau des joints de grains augmente, des bulles intergranulaires se forment. Ces bulles ont une forme lenticulaire et peuvent recouvrir jusqu'à près de 60% de la surface des joints de grains [18].



Les bulles agissent comme des puits de défauts, grossissant en absorbant des lacunes et des atomes de gaz. Quand le taux d'occupation de ces bulles atteint un taux de saturation, les bulles intergranulaires s'interconnectent et forment un réseau de tunnels au travers desquelles le gaz sera relâché. Dans l' $\text{UO}_2$ , les bulles intergranulaires évoluent en fonction du taux de combustion, qui est relié au nombre de fissions ayant eu lieu dans le combustible. Ainsi, lorsque ce taux augmente, la quantité de gaz de fission produit croît [19] ainsi que celle de gaz aux joints de grains.

### I.3.2.3 Les bulles intragranulaires

Les bulles intragranulaires sont formées par précipitation de gaz de fission à l'intérieur des grains. Losonen [20] dresse un bilan des principales études expérimentales (observations au MET essentiellement) sur les bulles intragranulaires. Typiquement, leur diamètre varie entre 1 et 10 nm, avec une densité de l'ordre de  $10^{17} \text{cm}^{-3}$ . 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 les conditions de haute température ou fort taux de combustion, on voit apparaître une seconde population de grosses bulles de 20 à 100 nm de diamètre et présentant une densité plus faible de  $10^{12} \text{cm}^{-3}$  [21; 22]. A haute température, ces grosses bulles sont entourées de petites bulles (de diamètre inférieur à 10 nm), et il existe des zones dénuées de bulles. Dans des études précédentes [23; 24; 25; 26], il a été présumé que le xénon suivait la loi de Van Der Waals. Selon cette loi, la densité prédite est limitée à  $2,6 \text{g/cm}^3$  (à haute pression). Selon [25], le rayon minimal d'une bulle intragranulaire stable est de 5 Å (ce qui correspond à un volume de  $523 \text{Å}^3$ ), correspondant à 4 - 5 atomes de xénon selon la loi de Van Der Waals (utilisée dans l'étude citée), donc un état plutôt dilué. En revanche, des observations expérimentales des bulles intragranulaires [27; 28; 29; 30] ont montré qu'elles contiennent du xénon dans un état proche du solide. Ce résultat remet en question l'efficacité de la loi de Van Der Waals pour prédire l'état du xénon dans les bulles de taille nanométrique. Ces observations impliquent que la pression des bulles intragranulaires est très élevée (de l'ordre du GPa). Ces dernières études estiment que la densité du xénon dans ces bulles est comprise entre 3 et  $6 \text{g/cm}^3$ , ce qui correspond à un volume compris entre 36 et  $72 \text{Å}^3$ . Par ailleurs, les études expérimentales précédemment citées, auxquelles s'ajoutent deux études théoriques [31; 32], ont montré une grande dispersion des valeurs de la pression entre 1,6 et  $15 \text{GPa}$  à  $700 \text{K}$  [33], d'où la nécessité de mener une étude plus précise à l'échelle atomique permettant de préciser cette valeur et son évolution en cas d'augmentation de température.

Le comportement de cette population de bulles se décline en trois types de phénomènes.

#### — Nucléation

La nucléation des bulles intragranulaires de xénon dans l' $\text{UO}_2$  s'explique par deux mécanismes différents.

Le premier est **la nucléation homogène**. Durant leur parcours aléatoire dans la matrice combustible, au moins deux atomes peuvent se trouver assez proches pour collisionner et former une bulle intragranulaire [26].

Le second mécanisme est **la nucléation hétérogène**. Le moteur principal de ce mécanisme est la formation de défauts. En effet, des observations MET ont montré que la majorité des bulles intragranulaires est alignée. Ces alignements se situent le long des trajets parcourus par les produits de fission [25]. Ces trajets sont riches en défauts et constituent ainsi des zones préférentielles pour la formation de bulles. La nucléation hétérogène est donc liée à l'augmentation importante de la température et à la présence accrue de défauts sur la trajectoire des produits de fission, pouvant entraîner un réarrangement local de la matrice conduisant à la formation de bulles.

Des études menées par Martin et al. [34] ont montré que les bulles intragranulaires sont fortement pressurisées ( $2,8\text{GPa}$ ).

### — Migration

Comme dit précédemment, à partir de  $1000^\circ\text{C}$  les mécanismes de migration de bulles peuvent être activés. On distingue trois mécanismes de diffusion pour les bulles intragranulaires [35; 36; 37; 38] :

Le premier mécanisme s'explique par l'évaporation des atomes de la matrice en contact avec la surface chaude de la bulle, qui vont ensuite se condenser sur la surface froide de la bulle. Le coefficient de diffusion de ce mécanisme est proportionnel à  $R^{-2}$ , avec  $R$  le rayon de la bulle.

Le second se caractérise par une émission et une absorption de lacunes à deux extrémités opposées de la bulle. La vitesse de migration de ce type est alors proportionnelle à  $R^{-3}$ .

Le dernier mécanisme de diffusion, dit de surface, est provoqué par le mouvement des molécules de combustible situées autour de la bulle. Le coefficient de diffusion lié à ce type de diffusion est proportionnel à  $R^{-4}$ .

### — Coalescence

Comme indiqué précédemment, à haute température et à taux de combustion élevé, des observations MET ont mis en évidence la présence de grosses bulles intragranulaires de diamètre allant de 100 à 200 nm. Des études théoriques ont montré que la densité de ces bulles est de l'ordre de  $10^{12}\text{at./cm}^{-3}$  [21; 22]. Les conditions de température et de taux de combustion favorisent le mécanisme de coalescence des bulles, qui est à l'origine de la formation des grosses bulles observées. Kashibe précise que les grosses bulles intragranulaires se trouvent *en particulier* près des joints de grains [39].

La figure I.10, issue de cette étude, montre la formation de bulles de grand diamètre ( $\sim 50\text{ nm}$ ) à proximité des joints de grains (jusqu'à  $3,5\ \mu\text{m}$  du joint de grains), ainsi qu'une population beaucoup plus nombreuse de bulles de petites tailles ( $\sim 2\text{ nm}$ ) au centre du grain.

Dans le cadre de cette thèse, c'est sur cette population de bulles nanométriques

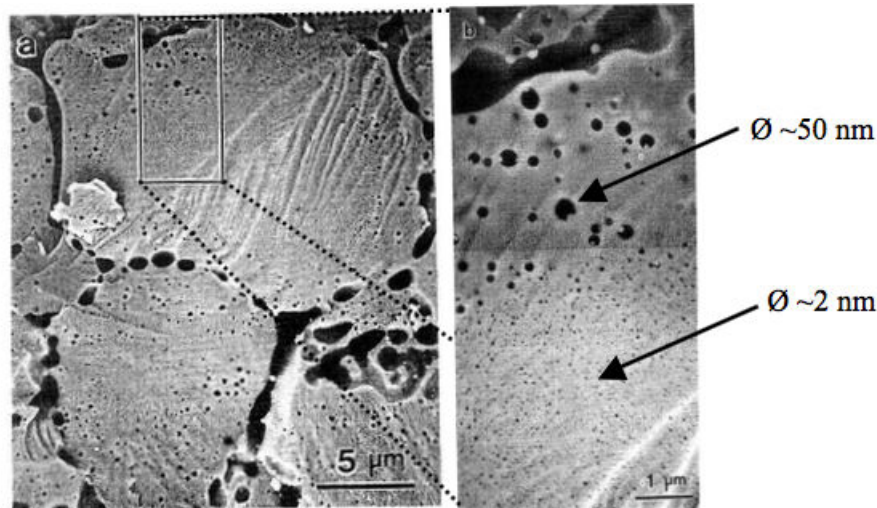


Figure I.10 – Clichés MEB de combustible ayant subi un taux de combustion de  $23 \text{ GWj.tM}^{-1}$  ( $[\text{Xe}] \sim 0,5 \text{ \% at.}$ ) après recuit à  $1800^\circ\text{C}$  pendant 5h (a), la figure (b) est un détail de (a) [39].

que nous nous sommes focalisés.

## I.4 Positionnement du sujet de thèse par rapport aux travaux de l'IRSN

Comme nous l'avons déjà évoqué précédemment, la mission de l'IRSN est de contribuer à prévenir et limiter les conséquences d'accidents nucléaires. Dans ce but, des études sont réalisées qui visent à améliorer la compréhension des différents mécanismes se déroulant lors d'une séquence accidentelle. En particulier, afin de pouvoir analyser et prédire le comportement macroscopique d'un crayon combustible à la fois en régime nominal, incidentel et accidentel, des codes de calculs tels que SCANAIR, FRAPCON, COPENIC [7; 40; 41] ont été développés. Ces logiciels reposent sur une description des systèmes par des approches de type éléments finis, et sur l'utilisation de lois de comportement macroscopiques. Ces lois de comportement doivent prendre en compte les effets liés à la microstructure du combustible sur son comportement et sont généralement obtenues par des approches de micro-mécanique telles que les méthodes d'homogénéisation [42]. Comme nous l'avons signalé précédemment, les gaz de fission, en particulier lorsqu'ils sont précipités sous la forme de bulles intragranulaire ou intergranulaire, peuvent jouer un rôle très important lors d'accidents de type RIA. En effet, leur présence modifie la microstructure des combustibles et va donc impacter le comportement thermomécanique de ce dernier. Les méthodes d'homogénéisation [42] permettent de dériver des lois de comportement effectives, prenant en compte les effets liés à ces évolutions microstructurales. Cependant, l'établissement du lien entre microstructure et propriétés physiques, de même que la détermination de l'évolution temporelle de cette microstructure, nécessitent des études spécifiques à l'échelle caractéristique, qui est, dans le cas des bulles de gaz intragranulaires nanométriques, l'échelle atomique.

Dans ce contexte, une première étude a été réalisée par Mehdi Colbert [43], sur l'impact de cavités sphériques vides sur les propriétés thermomécaniques d'une matrice d' $\text{UO}_2$ . Ce travail a mis en évidence l'importance d'effets de surface des cavités sur les propriétés du matériaux nanoporeux. La figure I.11 présente l'évolution du module de compressibilité et de l'énergie potentielle de l' $\text{UO}_2$  en fonction du nombre d'atomes de surface. Dans cette étude, le taux de porosité était maintenu constant, la séparation d'une grande cavité en plusieurs sous-cavités permettant d'accroître le nombre d'atomes situés à la surface des cavités.

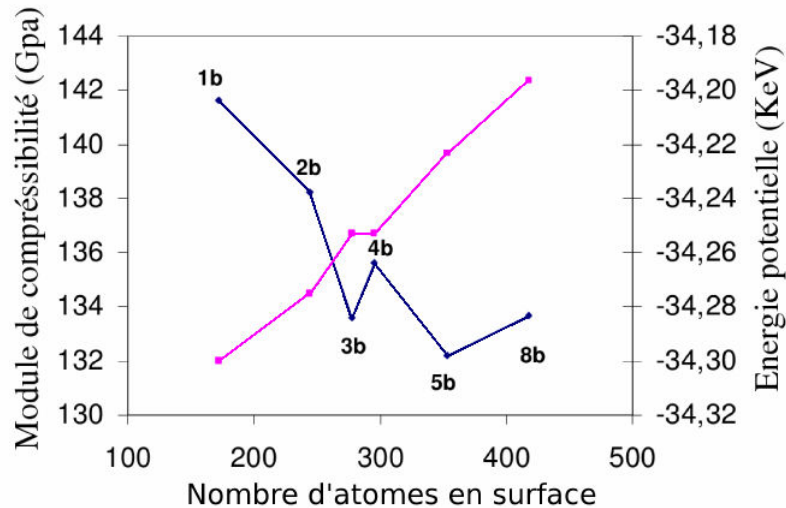


Figure I.11 – Impact de la répartition des cavités (b) d'une cellule poreuse sur le module de compressibilité (courbe rose) et sur l'énergie potentielle (courbe bleue) [43].

Ces effets de surface n'étaient pas pris en compte jusque là dans les modèles de micromécaniques.

Dans ce contexte, deux nouvelles thèses ont démarré au sein du LPTM (Laboratoire de Physique et de Thermodynamique des Matériaux) afin d'étudier le comportement thermomécanique de l' $\text{UO}_2$  en présence de bulles intragranulaires nanométriques de xénon, dans les conditions de fonctionnement normal du réacteur et en situations accidentelles, c'est-à-dire à haute température (jusqu'à 2000 K). La première, entreprise par Xavier Haller, fait suite au travail de thèse de Pierre-Guy Vincent [42] et concerne le développement d'approches micromécaniques pour développer des lois de comportement macroscopiques pour des matériaux poreux, tenant compte explicitement des effets de surfaces. Ces approches nécessitent la connaissance des caractéristiques structurales et mécaniques des différentes zones du matériaux : non seulement celles de la matrice d' $\text{UO}_2$ , celles du xénon dans les conditions physiques (haute température et haute pression, confinement) représentatives, mais également celles de la zone d'interface Matrice/Xe.

L'objectif de la seconde thèse, qui fait l'objet de ce manuscrit, est justement de pouvoir donner ces informations. En particulier, il s'agit de caractériser les interfaces rencontrées (épaisseurs, géométrie, nature) et d'étudier les gradients de

contraintes mécaniques au sein du matériau. Ainsi, nous serons en mesure d'alimenter les modèles micromécaniques nanoporeux qui seront *in fine* implémentés dans le code SCANAIR. La méthodologie utilisée sera similaire à celle mise en œuvre dans le travail de thèse de Mehdi Colbert, et reposera donc sur des approches de modélisation et simulation à l'échelle atomique. Nous sommes donc typiquement dans le cadre des approches dites "multi-échelles" comme illustré sur la figure I.12.

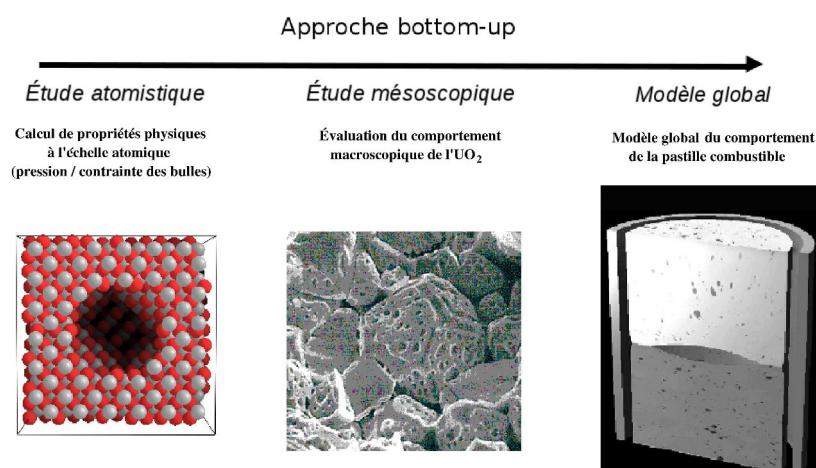


Figure I.12 – Illustration des approches multi-échelles dans le cas de l'étude du combustible [43].

Dans cette première partie du manuscrit, nous avons présenté le contexte général de l'étude sur le réacteur nucléaire REP (son fonctionnement, les éléments qui le constituent, et ses enjeux de sécurité), avant le positionnement de ce travail par rapport aux travaux de l'IRSN. Dans la deuxième partie sera détaillée la méthodologie de l'étude, notamment les outils de simulation et le modèle énergétique adoptés dans notre étude. La troisième partie est ensuite dédiée à la présentation de l'étude de la stabilité des surfaces d'UO<sub>2</sub> (111) et (100) et à leur réorganisation engendrée durant leur relaxation. Dans la quatrième partie nous présentons les résultats concernant l'adsorption du xénon sur ces deux surfaces (structure et densité), que nous comparons à ceux issus d'une étude de remplissage du xénon dans un système ne contenant pas d'UO<sub>2</sub>, afin de déterminer l'impact de la présence de la surface sur l'adsorption du xénon. Enfin dans la cinquième partie de ce manuscrit, nous présentons l'analyse mécanique des différents systèmes étudiés au cours de cette thèse, en particulier la pression et les contraintes induites aux surfaces d'UO<sub>2</sub> et dans le xénon.

---

# Deuxième partie

## Méthodologie de l'étude : modélisation à l'échelle atomique

### Sommaire

---

<b>II.1 Description des systèmes étudiés</b>	<b>31</b>
II.1.1 Structure cristalline de l'UO <sub>2</sub> parfait . . . . .	31
II.1.2 Bulles intragranulaires de xénon dans l'UO <sub>2</sub> . . . . .	32
<b>II.2 Outils de simulation : Les modèles thermostatistiques</b>	<b>34</b>
II.2.1 Les ensembles thermostatistiques . . . . .	34
II.2.2 Minimisation d'énergie . . . . .	35
II.2.3 Dynamique moléculaire . . . . .	36
II.2.3.1 Dynamique moléculaire dans l'ensemble (NVT) : prise en compte de la température . . . . .	37
II.2.3.2 Dynamique moléculaire dans l'ensemble (NPT) : prise en compte de la pression . . . . .	39
II.2.4 Simulations Monte Carlo . . . . .	40
II.2.4.1 Monte Carlo canonique (NVT) . . . . .	40
II.2.4.2 Monte Carlo grand canonique (GCMC) . . . . .	41
II.2.4.3 Monte Carlo dans l'ensemble isotherme-isobare(NPT)	42
<b>II.3 Modèle énergétique</b>	<b>43</b>
II.3.1 Simulation des interactions entre les atomes de la matrice UO <sub>2</sub>	44
II.3.1.1 Énergie électronique : potentiel semi-empirique . . . . .	44
II.3.1.2 Énergie coulombienne . . . . .	45
II.3.2 Simulation des interactions xénon-xénon et xénon matrice . .	48
II.3.2.1 Énergie électronique : potentiels semi-empiriques . . . .	48
II.3.3 Validation de ce potentiel . . . . .	49
<b>II.4 Calcul de pression</b>	<b>53</b>
II.4.1 Calcul de la pression totale du système . . . . .	53
II.4.2 Calcul des contraintes atomiques . . . . .	53

---

La modélisation à l'échelle atomique est à l'origine d'une évolution importante dans le domaine de la science des matériaux. Ces modélisations ne remplacent pas les méthodes expérimentales ou théoriques, qui existent depuis plus longtemps, mais permettent de faire le lien entre la mécanique quantique et la mécanique des milieux continus. Elles décrivent les matériaux à l'échelle atomique pour prédire leur comportement à partir de la connaissance des interactions interatomiques. Selon leur degré de raffinement, ces modèles peuvent prédire les phases en présence, leurs stabilités et enthalpies de changement de phase ainsi que leurs propriétés mécaniques. Cette diversité d'informations accessibles, couplée à de bons outils d'analyse, permet de mieux comprendre des phénomènes qui ne sont pas directement observables expérimentalement.

Dans cette partie est présentée la méthodologie de modélisation à l'échelle atomique utilisée dans ce travail. Tout d'abord, nous donnerons quelques éléments sur la structure cristallographique de la matrice d'UO<sub>2</sub> puis nous décrirons les systèmes étudiés (xénon pur, surfaces d'UO<sub>2</sub> (100) puis (111)). Nous détaillerons ensuite les différents outils de modélisation utilisés au cours de ce travail : les modèles thermostatiques et le modèle énergétique. Enfin, les techniques de calcul de la pression et des contraintes locales sont explicitées.

## II.1 Description des systèmes étudiés

### II.1.1 Structure cristalline de l'UO<sub>2</sub> parfait

Le dioxyde d'uranium est un cristal de type *fluorite* (Figure II.1). Dans la maille élémentaire de cette structure, les atomes d'uranium forment entre eux un réseau cubique faces centrées.

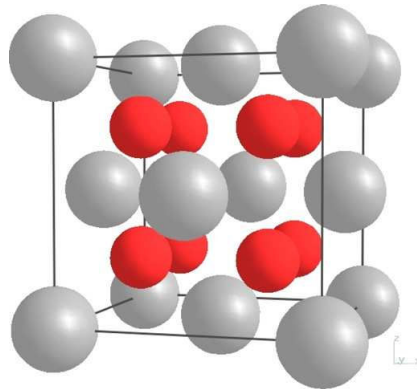


Figure II.1 – Maille élémentaire UO<sub>2</sub> : en gris les atomes d'uranium et en rouge les atomes d'oxygène.

A l'intérieur du réseau CFC de l'uranium, les atomes d'oxygène forment un sous-réseau cubique simple de paramètre de maille  $a/2$ . Les atomes origines des deux sous-réseaux sont décalés d'une distance de  $a/4$  dans chaque direction de l'espace. Le paramètre expérimental  $a$  d'équilibre à 300 K est de 5,47 Å [44; 45]. Connaissant la structure du dioxyde d'uranium et son paramètre de maille, nous pouvons ainsi créer notre système en répétant la maille UO<sub>2</sub> dans les 3 directions de l'espace.

## II.1.2 Bulles intragranulaires de xénon dans l'UO<sub>2</sub>

Des études expérimentales par microscopie électronique à balayage [46] montrent qu'à l'équilibre thermodynamique, les cavités sphériques vides créées dans une matrice UO<sub>2</sub> prennent la forme d'un polyèdre facetté (Figure II.2). Une analyse théorique [47] de ce polyèdre indique qu'il s'agit d'un octaèdre formé de 8 facettes (111), tronqué par 6 facettes (100), dit polyèdre de Wulff (cf. Figure II.3).

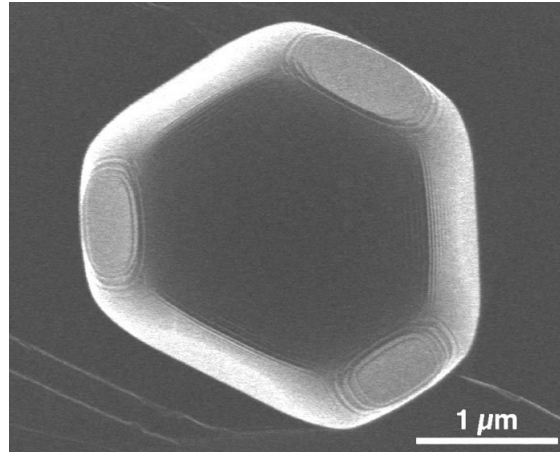


Figure II.2 – Image MEB d'une cavité dans l'UO<sub>2</sub> [46].

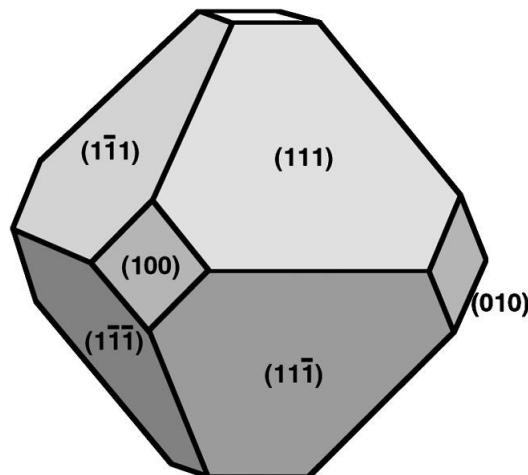


Figure II.3 – Schéma de la cavité octaédrique dans l'UO<sub>2</sub> [46].

Cependant, le multifacettage des surfaces de cavités nanométriques rend très difficile l'analyse des différents moteurs de l'adsorption du xénon et en particulier la séparation entre effets de surface et de confinement. Devant la complexité de l'étude de cet octaèdre, et en particulier du rapport d'aspect (111)/(100), nous avons décomposé le problème afin de pouvoir l'étudier de façon plus systématique et de découpler les différents effets. Ainsi, pour nous affranchir des effets couplés entre les différentes facettes et donc des dépendances en taille de cavité de nos systèmes, nous avons "éclaté" les cavités et avons considéré des systèmes de surface d'UO<sub>2</sub> infinies en interaction avec du xénon.

La première étape de notre travail a alors consisté en l'étude de la structure de surfaces infinies de mêmes orientations que celles des facettes. La seconde s'est



intéressée à l'adsorption du xénon sur les surfaces d' $UO_2$ . Toutefois une connaissance suffisante de l'état de référence du xénon étant nécessaire, une étude préliminaire d'un système ne contenant que des atomes de xénon a précédé la seconde étape. L'étape finale est l'analyse de l'effet de la présence du xénon adsorbé sur les propriétés thermomécaniques des surfaces d' $UO_2$ . Comme précédemment, il a été nécessaire d'évaluer au préalable la pression dans un système ne contenant que des atomes de xénon, ainsi que les propriétés mécaniques des surfaces d' $UO_2$  en absence du xénon.

Ainsi, dans ce travail de thèse, on s'intéresse à l'étude des systèmes suivants :

- **Surfaces  $UO_2$  en absence de xénon**

Des surfaces d' $UO_2$  périodiques de dimensions ( $L_x L_y 2L_z$ ), sont créées à partir d'une cellule d' $UO_2$  parfaite (à 0K) de dimensions ( $L_x L_y L_z$ ). Elles sont portées selon une orientation (111) puis (100) perpendiculairement à l'axe des  $z$ . Les dimensions choisies sont suffisamment larges pour que les interactions entre les deux surfaces externes de chaque système soient nulles. Néanmoins, une telle construction n'assure pas d'avoir la structure de surface la plus stable. Pour cela une relaxation de ces surfaces est nécessaire. Cette relaxation peut impliquer des reconstructions atomiques plus ou moins importantes.

- **Xénon seul**

Ce système est obtenu en incorporant du xénon dans une boîte vide. L'objet d'étude est ici l'évolution de la densité durant le remplissage, en fonction du potentiel chimique et de la température, et de ses effets sur la structuration des atomes et sur la pression du système.

- **Surfaces  $UO_2$  en présence de xénon**

Une fois les surfaces d' $UO_2$  relaxées, il devient possible d'y adsorber du xénon. Au cours des remplissages, les surfaces d' $UO_2$  sont maintenues rigides. Cette étude s'intéresse à la fois à l'effet de la présence du xénon sur les propriétés thermomécaniques de l' $UO_2$  et à l'effet de la surface  $UO_2$  sur la structuration et sur les propriétés thermomécaniques du xénon.

La décomposition de la problématique est schématisée sur la figure II.4.

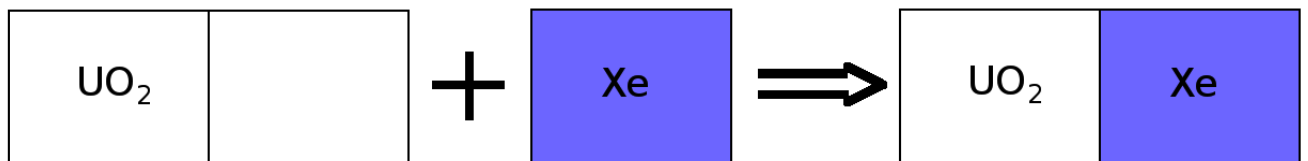


Figure II.4 – Schéma de décomposition de la problématique.

## II.2 Outils de simulation : Les modèles thermostatistiques

L'utilisation des modèles thermostatistiques permet d'explorer l'ensemble des configurations possibles d'un système et de déterminer son état et ses propriétés d'équilibre thermodynamique. Pour étudier l'évolution d'une grandeur physique, sa moyenne est calculée aux grandeurs thermodynamiques données. L'ensemble de ces grandeurs possibles sont : la température  $T$ , le volume  $V$ , le nombre d'atomes  $N$ , le potentiel chimique  $\mu$ , l'énergie  $E$  et la pression  $P$ .

### II.2.1 Les ensembles thermostatistiques

Le fait de fixer trois des grandeurs thermodynamiques détermine l'ensemble thermodynamique dans lequel nous travaillons. Dans la suite, les ensembles présentées sont : l'ensemble micro-canonique ( $NVE$ ), l'ensemble canonique ( $NVT$ ), l'ensemble isobare-isotherme ( $NPT$ ) et l'ensemble grand-canonique ( $\mu VT$ ).

- **L'ensemble micro-canonique ( $NVE$ )**

L'ensemble micro-canonique n'a pas été utilisé dans ce travail, mais nous le présentons car c'est l'ensemble dans lequel le système évolue spontanément en dynamique moléculaire. Cet ensemble est représentatif d'un système de volume  $V$  fixé isolé de l'extérieur. Son nombre de particule  $N$ , et son énergie  $E$  sont constants, ce n'est donc pas l'ensemble naturel de l'expérience. La grandeur thermodynamique naturelle dans cet ensemble est l'entropie  $S$ , donnée par :

$$S = k_B \ln(Q(N, V, E)) \quad (\text{II.1})$$

avec  $k_B$  la constante de Boltzman et  $Q$  le nombre d'états microscopiques du système.

- **L'ensemble canonique ( $NVT$ )**

L'ensemble canonique est l'ensemble représentatif d'un système à nombre d'atomes  $N$ , volume  $V$  et température  $T$  constants. Pour cet ensemble, la grandeur thermodynamique pertinente est l'énergie libre  $F$ , donnée par :

$$F = E - TS \quad (\text{II.2})$$

avec  $E$  l'énergie interne et  $S$  l'entropie du système.

Dans cet ensemble, le système est relié à un thermostat. Le potentiel chimique  $\mu$ , l'énergie  $E$  et la pression  $P$  fluctuent, nous nous rapprochons donc d'une situation plus réaliste pour laquelle nous pouvons obtenir des valeurs moyennes de ces grandeurs.

- **L'ensemble isobare-isotherme ( $NPT$ )**

Cet ensemble décrit les systèmes à nombre d'atomes  $N$ , pression  $P$  et température  $T$  constants. Ces systèmes sont donc reliés à un thermostat et un barostat afin de

maintenir constantes la température et la pression du système. Dans cet ensemble, le volume est susceptible de changer et la grandeur permettant d'étudier l'équilibre thermodynamique est l'enthalpie libre  $G$  (nommée aussi énergie de Gibbs), donnée par :

$$G = E + PV - TS \quad (\text{II.3})$$

Nous pouvons ainsi suivre l'évolution du volume du système au cours de la simulation et calculer sa valeur moyenne à l'équilibre thermodynamique.

### • L'ensemble grand-canonique ( $\mu VT$ )

L'ensemble grand-canonique est l'ensemble associé à un système de volume  $V$  fixe et à une température  $T$  donnée, en contact avec un réservoir qui contient des atomes à potentiel chimique  $\mu$ . Le système peut donc échanger avec le réservoir non seulement de l'énergie mais aussi des atomes. Pour cet ensemble la grandeur énergétique intéressante est le potentiel chimique  $\mu$ , donnée par :

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P} \quad (\text{II.4})$$

avec  $n_i$  le nombre de particules dans la configuration  $i$ .

Cet ensemble est très utile dans le cas de notre étude puisqu'il permet la détermination de la densité d'équilibre d'un système constitué de xénon ainsi que les propriétés thermomécaniques (par exemple, la pression moyenne) associées.

Durant les simulations dans les différents ensembles thermostatistiques, les grandeurs d'intérêt fluctuent, le problème est de savoir comment explorer l'espace des phases accessibles et accéder aux grandeurs thermodynamiques associées. Pour notre étude, principalement trois méthodes ont été utilisées, leur mode d'exploration de l'espace des phases est schématisé sur la figure II.5 et leur principe est détaillé dans les sections suivantes.

## II.2.2 Minimisation d'énergie

La minimisation d'énergie est la technique la plus simple pour déterminer l'état d'équilibre d'un système, c'est-à-dire l'état de plus basse énergie. Cette technique permet d'optimiser les géométries et de calculer l'énergie interne  $E$  ou l'énergie libre  $F$  d'un système dans des conditions données. Par contre, elle ne permet pas de réaliser des moyennes thermostatistiques, et reste une méthode très locale d'exploration. Le minimum d'énergie trouvé par cette technique correspond à :

$$\frac{\partial v}{\partial r} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 v}{\partial r^2} > 0 \quad (\text{II.5})$$

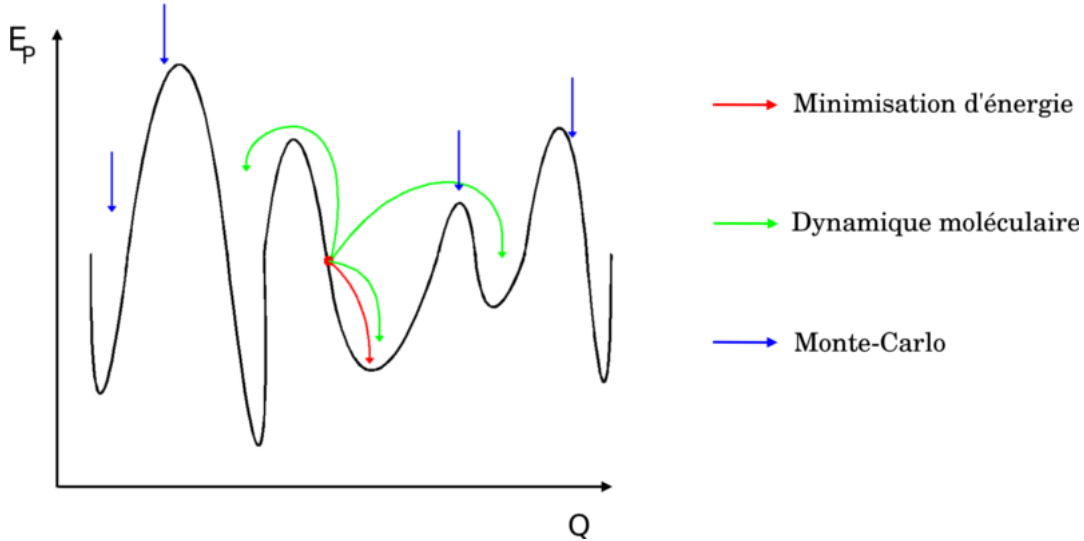


Figure II.5 – Schéma de l'exploration de l'espace des phases en fonction du modèle thermostatistique choisi.

avec  $v$  la grandeur à minimiser. Plusieurs algorithmes de minimisation d'énergie existent. Les plus utilisés sont la méthode de Newton-Raphson et la méthode du gradient conjugué [48].

### II.2.3 Dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire sert essentiellement à prendre en compte l'effet de la température sur le système étudié. Cette technique permet d'étudier l'évolution temporelle d'un système, en calculant au cours du temps, les positions " $r_i$ " et les vitesses " $v_i$ " des particules d'un système donné. Les différentes configurations sont obtenues en intégrant dans le temps l'équation fondamentale de la dynamique classique, la deuxième loi de Newton :

$$\vec{F}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = m_i \vec{a}_i(t) \quad (\text{II.6})$$

avec  $\vec{F}_i$  la force exercée sur la particule  $i$ , de masse  $m_i$ , d'accélération  $a_i$  et de position  $r_i$ . Chaque atome se déplace donc dans le champ de force créé par les autres atomes du système. La force  $\vec{F}_i$  est directement calculée à partir de la dérivée de l'énergie potentielle ( $E_P$ ) en fonction de la position  $r_i$  suivant :

$$\vec{F}_i = - \frac{\vec{\nabla}_{r_i} E_P}{dr_i} \quad (\text{II.7})$$

La force agissant sur l'atome en question varie quand celui-ci change de position, ou bien quand n'importe quel atome avec lequel il interagit se déplace. Sous l'influence d'un potentiel continu, les mouvements de tous les atomes sont couplés entre eux, entraînant un problème à  $N$ -corps qui ne peut être résolu de manière analytique.

Pour résoudre ce problème, les équations de mouvement sont intégrées par une méthode de type *différences finies*, où la variation infinitésimale " $dt$ " du temps est remplacée par une variation finie " $\Delta t$ ". Le principe de cette technique est de décomposer l'intégrale (de la formulation analytique) en plusieurs étapes, séparées par un pas de temps fixe  $\Delta t$  durant lequel la force est supposée constante. En pratique, si on connaît les positions " $\vec{r}_i$ " des atomes et leurs vitesses " $\vec{v}_i$ " au temps " $t$ ", on peut calculer leurs valeurs au temps " $t + \Delta t$ " en intégrant l'équation du mouvement (II.6). Plusieurs algorithmes permettant l'intégration de type *différences finies* existent. La méthode la plus utilisée, appelée "*Velocity Verlet*", se distingue des autres méthodes par sa capacité à calculer avec davantage de précision les vitesses [49]. Numériquement, cette méthode est basée sur le développement en série de Taylor (limité au second degré) de la fonction de la position en fonction du temps suivant :

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}_i(t)\Delta t^2 \quad (\text{II.8})$$

La vitesse est alors calculée par la formule suivante :

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \left(\frac{\vec{a}_i(t) + \vec{a}_i(t + \Delta t)}{2}\right)\Delta t \quad (\text{II.9})$$

Par principe, l'énergie totale du système,  $E_{Tot} = E_P + E_{Cin}$ , qui est la somme de l'énergie potentielle et de l'énergie cinétique, doit se conserver. L'ensemble statistique naturel de la dynamique moléculaire est donc l'ensemble micro-canonique (NVE), où l'énergie totale est constante. L'énergie potentielle et l'énergie cinétique peuvent toutefois varier, entraînant une variation de la température moyenne.

### II.2.3.1 Dynamique moléculaire dans l'ensemble (NVT) : prise en compte de la température

Dans le cas général, la température du système est constante, le système étudié doit donc être couplé à un thermostat capable d'absorber les excès et défauts d'énergie. Plusieurs algorithmes de thermalisation existent, essentiellement au nombre de trois. Ils reposent sur l'ajustement des vitesses des atomes, sur le couplage stochastique avec un bain thermique ou sur la modification des équations du mouvement des atomes.

- **Ajustement des vitesses des atomes**

Comme son nom l'indique, cette méthode consiste à ajuster, à chaque pas de temps, la vitesse des atomes afin que l'énergie cinétique totale du système soit égale à la température cible désirée. Cet ajustement se fait en multipliant les vitesses atomiques par un facteur " $\lambda$ " qui dépend de la température du système  $T(t)$  à l'instant  $t$  (évaluée à chaque pas de temps en appliquant le théorème d'équipartition) et de la température cible notée  $T_{cible}$  :

$$\lambda = \sqrt{\frac{T_{cible}}{T(t)}} \quad (\text{II.10})$$

Cette catégorie inclut le thermostat de Berendsen et al. [50] qui repose sur ce principe mais qui attribue une échelle de temps pour la mise à jour des vitesses, plutôt que de supposer qu'elles doivent être ajustées à chaque pas de temps. Pour ce thermostat, le facteur " $\lambda$ " est donné par :

$$\lambda^2 = 1 + \frac{\partial t}{\tau} \left( \frac{T_{cible}}{T(t)} - 1 \right) \quad (\text{II.11})$$

Où  $\partial t$  est le pas de temps de la simulation et  $\tau$  la constante de temps du couplage. L'inconvénient de cette technique est qu'elle ne permet pas de reproduire correctement les propriétés de l'ensemble canonique. En effet, l'énergie cinétique reste *quasi*-constante, ce qui ne permet pas de prendre en compte correctement les fluctuations thermiques du système.

#### • Couplage stochastique avec un bain thermique

L'exemple le plus utilisé pour ce type de thermostat est celui d'Andersen [51]. Le principe de fonctionnement de ce thermostat consiste à introduire dans la température du système un élément stochastique impulsif *via* des collisions provoquées avec un des atomes du système. Le choix de l'atome en question se fait aléatoirement, sa vitesse est modifiée, également d'une manière aléatoire, selon la distribution de Maxwell-Boltzman correspondant à la température cible :

$$V = \sqrt{\frac{m_i}{2\pi k_B T}} \times \exp\left(-\frac{m_i \nu^2}{2k_B T}\right) \quad (\text{II.12})$$

Où  $\nu$  est la fréquence des collisions ou bien la fréquence à laquelle le système est couplé au bain thermique.

Contrairement au cas de l'ajustement des vitesses des atomes, cette technique génère une distribution canonique donnant ainsi de bons résultats pour les propriétés indépendantes du temps. En revanche, les impulsions stochastiques détruisent la dynamique de la simulation, ce qui fausse les propriétés dynamiques.

#### • Modification des équations du mouvement des atomes

Le thermostat de Nosé-Hoover [52] repose sur la modification des équations du mouvement des atomes, accompagnée d'un couplage du système avec un bain thermique imaginaire. Ce bain se présente par l'ajout d'un ou plusieurs degrés de liberté supplémentaires, notés "s", aux équations de mouvement des atomes. Ces degrés de liberté additionnels sont associés à une masse fictive  $Q$ . Le choix de la masse fictive  $Q$  est un facteur très important pour le bon fonctionnement du thermostat. En effet, une petite valeur entraîne des fluctuations rapides de la température, qui impliquent une diminution du pas de temps et vice-versa.

En pratique, les échanges thermiques entre le bain et le système se font par transfert d'énergie cinétique via un coefficient de friction  $\xi$  qui contrôle ce processus, donné par la formule :

$$\xi = \frac{\partial \ln(s)}{\partial t} \quad (\text{II.13})$$

### II.2.3.2 Dynamique moléculaire dans l'ensemble (NPT) : prise en compte de la pression

La dynamique moléculaire dans l'ensemble (NPT) implique des fluctuations du volume et nécessite l'utilisation non seulement d'un thermostat mais également d'un barostat. Plusieurs types de barostats existent. Leur fonction est de maintenir le système à une certaine pression cible par ajustement de son volume. La majorité des barostats sont homologues aux thermostats que nous venons de décrire : leurs algorithmes ne sont pas détaillés, seules les techniques communes à ces barostats sont évoquées ici.

- **Ajustement du volume du système**

La pression du système est maintenue égale à la pression cible par réajustement du volume du système à des intervalles périodiques.

- **Le barostat de Berendsen**

La pression est faiblement couplée à un bain de pression et le volume du système est rééchelonné périodiquement.

- **Le barostat de l'ensemble étendu**

Pour ce type de barostat, le système est couplé à un bain de pression fictif en utilisant un Lagrangien étendu. Comme dans le cas du thermostat Nosé-Hoover, cette méthode repose sur l'introduction de nouveaux degrés de liberté dans l'équation du mouvement des atomes. Cette approche a été initiée par Andersen [51], elle est appelée le barostat d'Andersen mais aussi barostat de Nosé-Hoover [52].

Dans ce travail de thèse, les calculs de dynamique moléculaire sont réalisés en utilisant le code LAMMPS [53]. C'est un code classique de dynamique moléculaire, parallèle [54], il permet de réduire massivement le temps nécessaire pour réaliser

une simulation. Le thermostat et le barostat choisis pour ces calculs sont ceux de Nosé-Hoover, qui se distinguent des autres thermostats/barostats par leur capacité à fournir des résultats corrects pour les propriétés indépendantes du temps, sans détruire la dynamique des simulations.

## II.2.4 Simulations Monte Carlo

Les simulations de type Monte-Carlo permettent, en se basant sur des méthodes thermostatiques, d'étudier l'évolution des grandeurs physiques d'intérêt en effectuant une série de tirages aléatoires. Afin d'accélérer la convergence des moyennes statistiques réalisées, on échantillonne principalement les zones les plus probables de l'espace des phases. Pour cela, le passage d'une configuration  $i$  à une configuration  $i + 1$  est accepté avec la probabilité  $P_{i,i+1}$  (algorithme de Métropolis) :

$$P_{i,i+1} = \frac{P_{i+1}}{P_i} \quad (\text{II.14})$$

où  $P_i$  est la probabilité d'occurrence de la configuration  $i$ .

L'inconvénient principal de ce type de simulation par rapport aux approches de dynamique moléculaire est la perte des aspects dynamiques. Les grandeurs physiques caractéristiques du système à l'équilibre sont obtenues en réalisant des moyennes de leurs valeurs instantanées sur les différents états explorés après convergence.

Dans cette partie, nous présentons la simulation Monte-Carlo dans les ensembles thermostatiques suivants : canonique ( $NVT$ ), grand-canonique ( $\mu VT$ ) et isotherme-isobare ( $NPT$ ).

### II.2.4.1 Monte Carlo canonique ( $NVT$ )

La simulation Monte Carlo canonique permet de simuler des systèmes à nombre d'atomes constant. En pratique, cette simulation va nous permettre de relaxer les systèmes d' $\text{UO}_2$  en température avant de procéder au remplissage en xénon.

Dans l'ensemble ( $NVT$ ) les évènements permettant de passer d'une configuration  $i$  à une configuration  $i + 1$  sont :

- Le déplacement d'un atome ;
- L'échange entre les positions de deux atomes de type différent.

Le choix du type d'évènement proposé est aléatoire. Dans le cas de la relaxation des surfaces d' $\text{UO}_2$ , le choix entre les évènements proposés est réparti entre 60% pour les déplacements et 40% pour les échanges. De même, le vecteur de déplacement est aussi choisi aléatoirement avec un module compris entre 0 et  $0,2 \text{ \AA}$ , soit environ 10% de la distance d'équilibre U-O. La probabilité d'acceptation de ces deux évènements est donnée par la formule [II.15](#).

$$P_{i,i+1} = e^{-\beta(E_{i+1} - E_i)} \quad (\text{II.15})$$

avec  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ,  $k_B$  la constante de Boltzman et  $E_{i+1}$  et  $E_i$  sont respectivement les énergies des configurations  $i + 1$  et  $i$ .



### II.2.4.2 Monte Carlo grand canonique (GCMC)

Pour étudier l'évolution du nombre d'atomes de xénon adsorbés sur des surfaces d' $\text{UO}_2$  ou incorporés dans une boîte vide, nous avons besoin d'un outil thermostatistique qui permette de remplir d'une manière physique un système  $B$  en atomes  $A$ . C'est l'objet de la méthode GCMC, qui permet d'étudier la mise en équilibre entre un système  $B$  et un réservoir contenant des atomes  $A$  à un potentiel chimique  $\mu$  fixé. Cette méthode permet donc d'explorer l'ensemble des états dits grands-canoniques, c'est-à-dire de mêmes température  $T$ , volume  $V$  et potentiel chimique  $\mu$ . Ainsi, nous pouvons en particulier obtenir le nombre moyen d'atomes de xénon à l'équilibre à  $T$ ,  $\mu$  et  $V$  fixés. En étudiant différents potentiels chimiques à une température donnée, on obtient ainsi un isotherme d'adsorption (ou d'incorporation dans le cas d'une boîte vide) et de désorption. En outre, l'analyse des microstructures obtenues permet de déterminer l'état physique et les caractéristiques du xénon dans des conditions données.

Le GCMC utilisé propose au système d'évoluer par trois processus élémentaires : déplacement, ajout ou retrait d'un atome de xénon, selon un algorithme détaillé ci-dessous.

#### • Algorithme de Métropolis

Dans le Monte Carlo grand canonique, la probabilité  $P_{i,i+1}$  dépend implicitement du type d'événement proposé :

— Ajout d'un atome de xénon depuis le réservoir :

La probabilité d'accepter la nouvelle configuration est donnée par la relation (II.16) [55] :

$$P_{i,i+1} = \frac{V}{\Lambda^3(N+1)} e^{-\beta[(E_{i+1} - E_i) - \mu]} \quad (\text{II.16})$$

où  $N$  est le nombre d'atomes dans la configuration  $i$ ,  $\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi kTm}}$  la longueur d'onde de De Broglie.

— Retrait d'un atome de xénon :

L'équation (II.17) donne la probabilité de renvoyer un atome de xénon de la boîte vers le réservoir :

$$P_{i,i+1} = \frac{\Lambda^3 N}{V} e^{-\beta[(E_{i+1} - E_i) + \mu]} \quad (\text{II.17})$$

— Déplacement d'un atome de xénon :

Identiquement à la probabilité de déplacement d'atome dans l'ensemble canonique, dans l'ensemble grand canonique la probabilité d'acceptation pour cet évènement est donnée par l'équation (II.15).

D'un point de vue pratique, un des trois événements précédents est choisi aléatoirement, avec la répartition suivante : 40% de déplacement, 30% d'ajout et 30% de retrait. Le choix de ces proportions repose sur le fait qu'il faut garder un équilibre entre les ajouts et les retraits, les proportions de ces deux évènements doivent donc être égaux. De plus, il faut favoriser les déplacements par rapport aux deux autres

événements afin de mieux relaxer le système. Tous les événements sont déterminés de façon aléatoire. Dans le cas d'un ajout, il s'agit de la position de l'atome ajouté. Dans le cas d'un retrait ou d'un déplacement, il s'agit du choix de l'atome considéré. Dans le cas d'un déplacement, il s'agit aussi du déplacement à proprement parler dont la distance comprise entre 0 et 0,34 Å (0 à 5% de la distance interatomique Xe-Xe) et la direction sont à déterminer.

### II.2.4.3 Monte Carlo dans l'ensemble isotherme-isobare(NPT)

Les simulations dans l'ensemble (NPT) sont utilisées pour déterminer l'équation d'état d'un système, en particulier au voisinage d'une transition de phase. Dans notre cas, cette technique va permettre de relaxer les systèmes en volume. L'idée est de faire varier le volume  $V$  d'un système à nombre d'atomes  $N$  fixe couplé à un barostat. Cette technique permet au système d'évoluer *via* deux processus élémentaires : déplacement d'un atome de xénon et modification du volume du système.

Nous introduisons ici un nouvel événement "Modification du volume du système", qui conduit à une contraction ou une dilatation isotrope et homothétique du système. La probabilité d'acceptation  $P_{i,i+1}$  de cet événement est donnée par l'équation II.18 [56].

$$P_{i,i+1} = \left( \frac{V_{i+1}}{V_i} \right)^N e^{-\beta[(E_{i+1} - E_i) + P(V_{i+1} - V_i)]} \quad (\text{II.18})$$

où  $\beta = \frac{1}{kT}$ ,  $k$  la constante de Boltzman,  $V_{i+1}$ ,  $V_i$ .  $E_{i+1}$  et  $E_i$  sont respectivement les volumes et les énergies des configurations  $i + 1$  et  $i$ .

Pour les simulations de type Monte Carlo, le code utilisé dans ce travail est un code maison initié par Mehdi Colbert [43] durant sa thèse que nous avons développé, d'une part pour qu'il soit adaptable pour réaliser du remplissage du xénon dans des systèmes vides (ne contenant pas d'atomes) et d'autre part en implémentant la partie Monte Carlo dans l'ensemble isotherme-isobare.

Dans le cadre de notre étude, nous avons vérifié que notre code de Monte Carlo et le code de Dynamique moléculaire LAMMPS donnaient les mêmes résultats quand on les utilise pour relaxer les surfaces d'UO<sub>2</sub>, même quand cette relaxation implique un fort transport de matière. La Dynamique Moléculaire étant plus rapide, c'est cette approche que nous avons essentiellement utilisée pour la relaxation des surfaces d'UO<sub>2</sub> (avant et après adsorption du xénon) et accumuler les configurations nécessaires à l'obtention de données thermodynamiques moyennées. Les approches Monte Carlo ont été essentiellement utilisées quant à elles dans l'ensemble Grand Canonique pour étudier le remplissage et l'adsorption du xénon, respectivement dans les systèmes "xénon pur" et sur les surfaces d'UO<sub>2</sub>.

## II.3 Modèle énergétique

Comme nous venons de le voir, le calcul de la force interatomique (dans le cas de la Dynamique Moléculaire) et le critère d'acceptation ou de refus d'une nouvelle configuration (dans le cas des simulations Monte-Carlo) reposent sur le calcul de l'énergie interne de cette configuration. Plusieurs méthodes de calcul de l'énergie interne d'un système existent, allant de la résolution de l'équation de Schrödinger aux potentiels semi-empiriques. Le calcul précis de la structure électronique peut certes s'avérer important, par exemple pour une détermination précise de la stabilité [57], cependant, dans notre cas, nous avons choisi d'utiliser des potentiels semi-empiriques. En effet, les systèmes à étudier comportent un grand nombre d'atomes, et nécessitent l'étude d'un nombre encore plus grand de configurations. Ainsi, le calcul de l'énergie d'une configuration doit être le moins coûteux possible.

Dans la littérature, plusieurs potentiels semi-empiriques de l' $\text{UO}_2$  existent. Ils se basent tous sur des techniques d'ajustements de données obtenues expérimentalement ou bien à partir des études à l'échelle électronique. Ces potentiels se distinguent d'une part par les grandeurs physiques sur lesquelles ces ajustements ont été faits et d'autre part par la manière dont ils prennent en compte la charge des atomes. Ainsi, nous pouvons classer ces potentiels en deux groupes : potentiels à charge variable (appelés aussi potentiels core/shell) [47; 16; 58; 59; 60; 61; 62] et potentiels à charge rigide [63; 59; 64; 65; 66; 67; 68; 69; 70; 71]. En dynamique moléculaire, le temps de calcul en utilisant les potentiels à charge variable est dix fois plus important que celui avec des potentiels à charge rigide. De plus, une comparaison a été faite par Govers [72] entre les différents potentiels semi-empiriques de l' $\text{UO}_2$  (à charge variable et rigide) qui a montré que la fiabilité des potentiels à charge rigide est très proche de celle des modèles à charge variable. Ainsi, notre choix s'est porté sur les potentiels à charge rigide, en particulier celui de Basak [69] pour les interactions entre l'uranium et l'oxygène et celui de Grimes [73] pour les interactions entre d'une part le xénon et d'autre part l'oxygène et l'uranium.

Historiquement, le potentiel de Basak [69] est basé sur celui de Yamada *et al.* [70] qui se distingue des modèles précédents par l'ajout du terme de Morse  $E_{Morse}$  (cf. équation II.22). Pour améliorer le potentiel de Yamada, Basak a utilisé des données sur la compressibilité isotherme, afin de reproduire avec plus de précision la dilatation thermique de l' $\text{UO}_2$ . Ces deux potentiels ont été testés par Mehdi Colbert [43] durant sa thèse, qui a montré qu'ils permettaient de reproduire correctement les propriétés thermomécaniques de l' $\text{UO}_2$  ainsi que les caractéristiques énergétiques des principaux défauts, comme illustré dans le tableau 1. Ce travail préalable a notamment permis d'identifier que le potentiel de Basak [69] était le plus à même de décrire les interactions entre U et O dans le domaine de température (de 300 à 2000K) qui nous intéresse, et que le potentiel de Grimes [73] permettait de décrire de façon satisfaisante les interactions Xe-Xe et Xe-U Xe-O. Ces potentiels interatomiques sont décrits dans cette section.

Dans le cadre du formalisme des potentiels semi-empiriques, l'énergie totale du système s'écrit sous une forme analytique simple, qui dépend de la position des particules qui le constituent. C'est la somme d'une énergie de Coulomb et d'un

Type de défaut	Grimes modifié [73]	Geng [31]	Jackson [17]	Valeurs <i>ab initio</i> [31; 75; 15]
Interstitiel	17,1	22,8	20,3	9,71 - 12,01
Lacune d'U	5,8	5,8	7,0	1,95 - 5,77
Lacune d'O	13,4	19,6	17,0	7,53 - 9,15
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

Tableau 1 – Comparaison entre les énergies d'incorporation du xénon (en eV) dans différents sites de la matrice UO<sub>2</sub> calculés avec plusieurs potentiels semi-empiriques ou par des calculs *ab initio*.

terme d'interaction (Équation (II.19)) :

$$E_{Totale} = E_{Electronique} + E_{Coulomb} \quad (II.19)$$

## II.3.1 Simulation des interactions entre les atomes de la matrice UO<sub>2</sub>

### II.3.1.1 Énergie électronique : potentiel semi-empirique

L'énergie d'interaction choisie dans notre simulation, donnée par la formule (II.20), est la somme de deux termes. Le premier est dit de "Buckingham-Hill" et le second de "Morse".

$$E_{Electronique} = E_{Buckingham-Hill} + E_{Morse} \quad (II.20)$$

Le terme  $E_{Buckingham-Hill}$ , donné par l'équation (II.21), dépend de trois paramètres  $A$ ,  $\rho$ , et  $C$ .

$$E_{Buckingham-Hill}(r) = A \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right) - \frac{C}{r_{ij}^6} \quad (II.21)$$

Ce potentiel permet de décrire les interactions de répulsion (premier terme) et d'attraction (deuxième terme) de type Van der Waals.

Le terme  $E_{Morse}$  permet de décrire les liaisons covalentes. Dans notre cas, ce type de liaison est nécessaire pour reproduire analytiquement les interactions U-O. L'énergie de Morse donnée par la formule (II.22), dépend elle aussi de trois paramètres :  $D$  la profondeur du minimum d'énergie potentielle,  $\beta$  qui décrit la courbure de ce potentiel et  $r^*$  un paramètre qui décrit la distance correspondant au minimum d'énergie.

$$E_{Morse}(r) = D[1 - \exp(\beta(r^* - r))]^2 - 1 \quad (\text{II.22})$$

Les paramètres de ces deux termes pour les interactions oxygène-oxygène, uranium-uranium et oxygène-uranium sont donnés par Basak [69] et regroupés dans le tableau 2.

Paramètres	OO	UU	UO
$A$ (eV)	1633,39	294,745	693,87
$\rho$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	0,327022	0,327022	0,327022
$C$ (eV. $\text{\AA}^6$ )	3,950	0	0
$D$ (eV)	0	0	0,57745
$\beta$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	0	0	1,658
$r^*$ ( $\text{\AA}$ )	0	0	2,369

Tableau 2 – Paramètres des potentiels Buckingham-Hill et Morse pour les interactions O-O, U-U et U-O [69].

Les potentiels liés à ces paramètres sont tracés sur la figure II.6. Sur la figure II.7 est tracé le potentiel O-U en séparant les termes "Buckingham-Hill" et "Morse".

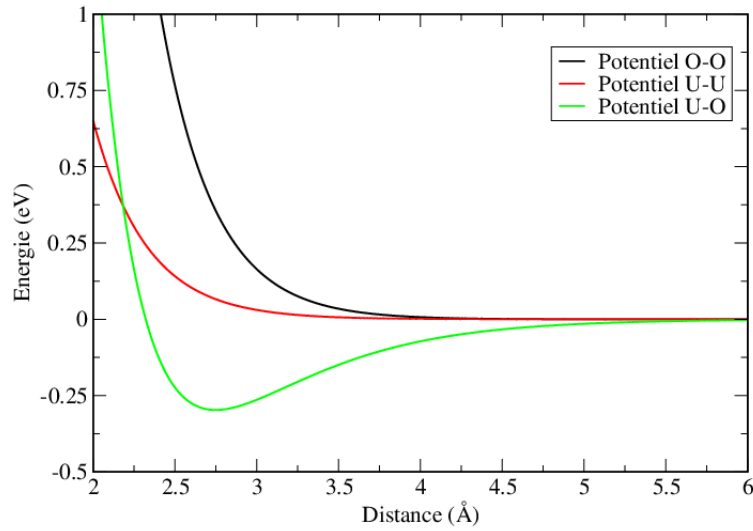


Figure II.6 – Potentiels d'interaction O-O, U-U et U-O.

### II.3.1.2 Énergie coulombienne

L'énergie de Coulomb est donnée par la formule classique :

$$E_{Coulomb} = \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (\text{II.23})$$

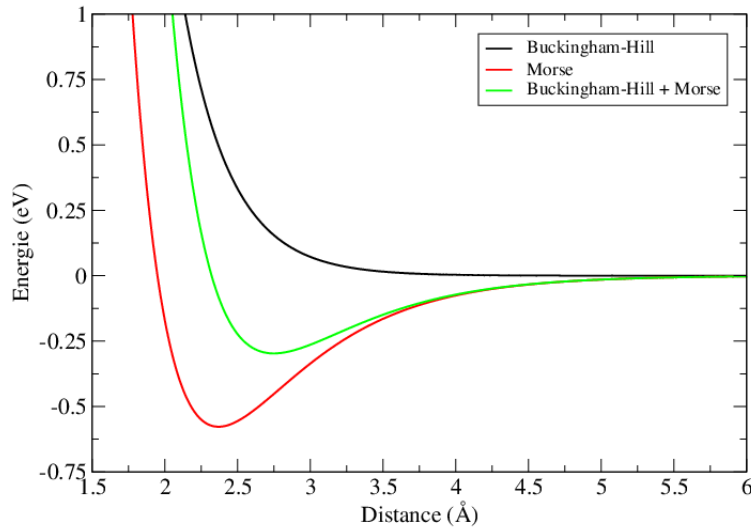


Figure II.7 – Potentiels O-U : Buckingham-Hill, Morse et la somme des deux termes.

avec  $q_i$  et  $q_j$  : la charge des particules  $i$  et  $j$  et  $r_{ij}$  : la distance qui les sépare. Les charges  $q_O = -1, 2e$  et  $q_U = 2, 4e$  respectivement pour un ion d'oxygène et un ion d'uranium, sont celles adoptées par Basak pour le développement du potentiel d'interaction.

Malgré la simplicité de la formule de l'énergie électrostatique ( $E_{Coulomb}$ ), son calcul est coûteux en terme de temps de calcul : même si l'énergie d'interaction décroît en  $\frac{1}{r}$ , le nombre de particules qui participent à cette interaction croît en  $r^2$ . En plus, au cours de nos simulations, les conditions aux limites périodiques sont utilisées afin de reproduire virtuellement un système de taille finie dans les trois directions de l'espace pour former un objet de taille infinie. En conséquence, chaque particule interagit avec les autres particules de la boîte, mais aussi avec leurs images virtuelles. Le calcul de cette partie de l'énergie pose donc des problèmes de convergence. Pour contourner ces problèmes, une technique est souvent utilisée : la sommation d'Ewald [55].

### • La sommation d'Ewald

La sommation d'Ewald consiste à diviser l'espace original des charges en deux espaces distincts, dans le but de résoudre mathématiquement les problèmes de convergence de l'énergie coulombienne. Le premier espace désigne l'espace réel (ou direct) et le second l'espace réciproque ou de Fourier, comme schématisé sur la figure II.8.

Pour pouvoir appliquer la sommation d'Ewald, il est nécessaire que la charge globale du système étudié soit nulle. Il faut donc porter une attention particulière à ce que la stœchiométrie globale du système étudié soit toujours respectée, ce qui assure une charge du système nulle.

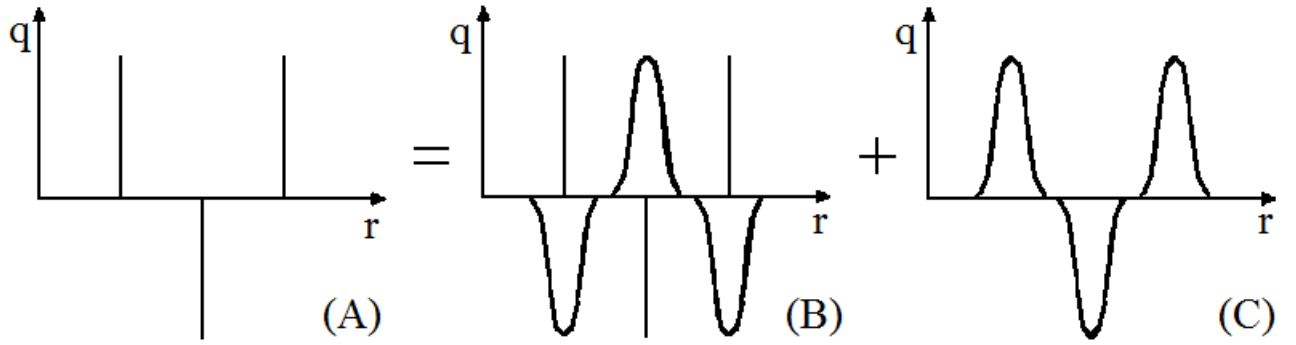


Figure II.8 – Schéma de la décomposition de l'espace originale de charges (A) en espace réel (B) et espace réciproque (C).

Le but de la sommation d'Ewald est de transformer le potentiel coulombien en une série de Fourier qui converge rapidement dans l'espace réciproque. Or une charge ponctuelle est représentée dans son espace original par un pic de Dirac. La transformée de Fourier de ce pic est une fonction constante, donc divergente dans l'espace réciproque. Elle ne permet pas de résoudre le calcul de l'énergie coulombienne. La solution à ce problème est de remplacer les fonctions de Dirac par des fonctions qui convergent dans l'espace réciproque : c'est le cas des fonctions gaussiennes. Pour cela, autour de chaque charge ponctuelle est placée une distribution de charges de même magnitude mais de signe opposé à cette première. Cette distribution permet d'écranter la charge ponctuelle, afin que son effet soit limité à une courte distance  $R_{cut}$ . Ainsi, ce terme dit "*de courte portée*" converge dans l'espace réel où il est calculé. Le terme réel de la sommation d'Ewald, appelé ici  $U_{rel}$ , est donné par l'équation (II.24) :

$$U_{rel} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{j>i}^{r_{ij}<R_{cut}} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} erfc(\alpha r_{ij}) \quad (II.24)$$

où  $\alpha$  est la largeur de la gaussienne et  $erfc(x)$  est la fonction d'erreur complémentaire, définie comme suit :

$$erfc(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{+\infty} e^{-t^2} dt \quad (II.25)$$

Néanmoins, des interactions entre les charges ponctuelles et la distribution des charges qui les entoure ont lieu. Ces interactions, appelés  $U_{auto}$ , sont *non-physiques* et doivent être retirées lors du calcul du potentiel électrostatique. Elles sont données par l'équation (II.26) :

$$U_{auto} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_i q_i^2 \quad (II.26)$$

Afin de garder l'équilibre de charge du système, des nouvelles distributions de

charge de mêmes largeurs  $\alpha$  et amplitudes que les distributions de charges d'écranage sont ajoutées, mais de signe opposé. Ces nouvelles gaussiennes, divergentes dans l'espace réel, sont calculées dans l'espace réciproque où elles convergent rapidement. Le terme réciproque, appelé ici  $U_{Fourier}$ , est donné par l'équation (II.27) :

$$U_{Fourier} = \frac{1}{2V\epsilon_0} \sum_k^{k_{max}} \frac{\exp(-k^2/4\alpha^2)}{k^2} \left| \sum_i q_i e^{-ik \cdot r_i} \right|^2 \quad (\text{II.27})$$

avec  $k_{max}$  le nombre des vecteurs d'onde  $k$  considérés et  $r_i$  la position de l'atome  $i$  par rapport au centre du système dans l'espace réciproque.

L'énergie coulombienne obtenue par la sommation d'Ewald est donnée par l'équation (II.28) :

$$E_{Coulomb} = U_{rel} - U_{auto} + U_{Fourier} \quad (\text{II.28})$$

## II.3.2 Simulation des interactions xénon-xénon et xénon matrice

### II.3.2.1 Énergie électronique : potentiels semi-empiriques

Le xénon est un gaz noble, sa charge est donc nulle. La composante pertinente décrivant les interactions entre les atomes du xénon et le reste des atomes (xénon, oxygène et uranium) est le terme "Buckingham-Hill".

Aux longues distances, les paramètres de l'interaction Xe-matrice (Xe-U et Xe-O) sont donnés par Grimes [73] et ceux de l'interaction Xe-Xe par Brearley [76]. A plus courtes distances, le potentiel diverge pour des raisons numériques issues de la présence du terme attractif ( $-C/r^6$ ). Les paramètres de Grimes et de Brearley ne sont valables que pour des distances suffisamment grandes : on définit donc un rayon de coupure  $r_{Born}$  en dessous duquel de nouveaux paramètres  $A$  et  $\rho$  sont alors ajustés sur des données expérimentales [77] tandis que le paramètre  $C$  est maintenu nul :  $r_{Born} = 1,1 \text{ \AA}$  pour les interactions Xe-U,  $1,5 \text{ \AA}$  pour Xe-Xe et  $1,8 \text{ \AA}$  pour Xe-O. Le terme "Buckingham-Hill" est donc remplacé par un terme "Born-Mayer", tel-que :

$$E_{Born-Mayer}(r) = A \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right) \quad (\text{II.29})$$

L'ensemble de ces paramètres est regroupé dans le tableau 3.

Les potentiels liés à ces paramètres sont tracés sur la figure II.9 pour les distances inférieures à 3, afin de mieux visualiser les minima de l'énergie, puis sur la figure II.10 pour les distances supérieures à 3.



Paramètres	XeU	XeXe	XeO	XeU	XeXe	XeO
$r$	$r < r_{Born}$			$r > r_{Born}$		
$A$ (eV)	2915,33	1171,48	136,7	6139,16	4934,10	598,00
$\rho$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	0,410	0,466	0,561	0,34	0,35	0,42
$C$ (eV. $\text{\AA}^6$ )	0	0	0	71,84	297,47	108,38

Tableau 3 – Paramètres du potentiel Buckingham-Hill pour les interactions Xe-Xe, Xe-U et Xe-O.

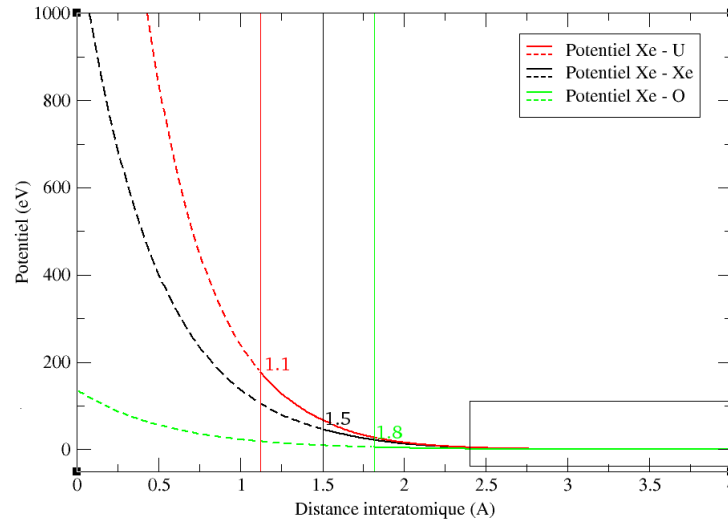


Figure II.9 – Potentiels d'interaction Xe-Xe, Xe-U et Xe-O, avec les valeurs des différents  $r_{Born}$ , en pointillé pour les distances inférieures à  $r_{Born}$  et en lignes continues pour les distances supérieures à  $r_{Born}$  jusqu'à 4 Å.

### II.3.3 Validation de ce potentiel

Le potentiel de xénon utilisé dans cette étude a été testé et validé par Jelea *et al.*, à hautes pressions (jusqu'à 50 GPa) et températures (jusqu'à 50 GPa) [77]. En revanche, aucune validation de ce potentiel, à faible pression n'a été faite. Pour cela, nous avons procédé à la relaxation d'un système en xénon pur, de structure CFC, de dimension 5x5x5, avec un paramètre de maille de 6,1 Å (paramètre de maille d'équilibre à 0 K), à une pression de 1MPa. La technique utilisée pour cette relaxation est le Monte Carlo dans l'ensemble NPT (cf. section II.2.4.3). La validation de ce potentiel se base sur la comparaison de coefficients de dilatation thermique expérimentaux disponibles avec nos résultats théoriques.

Le coefficient de dilatation thermique du xénon est donné par l'équation II.30.

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (\text{II.30})$$

où  $V$  est le volume du système à l'équilibre thermodynamique et  $T$  la température. Nous portons sur la Figure II.11 la variation calculée du volume en fonction de la température. On observe trois régimes distincts séparés par des transitions abruptes. Le premier régime ( $T < 190$  K) est caractérisé par une faible variation du volume. Il est suivi, après une première transition, d'un second régime

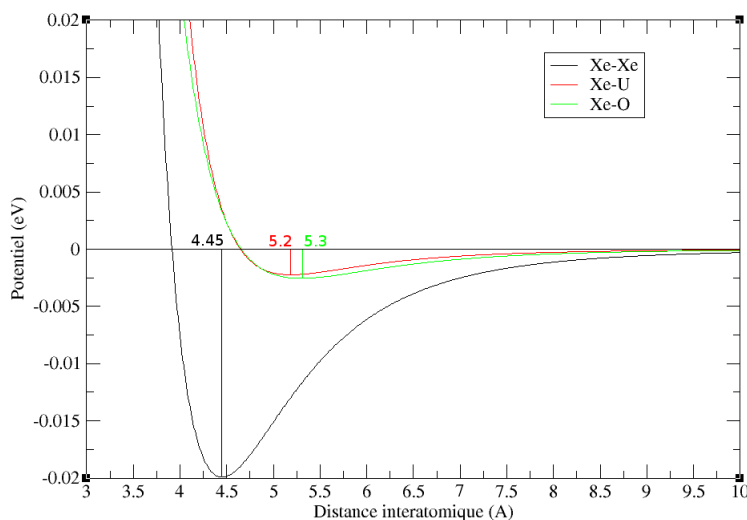


Figure II.10 – Potentiels d'interaction Xe-Xe, Xe-U et Xe-O, avec les valeurs des différents  $r_0$  (distance interatomique d'équilibre) pour les distances supérieures à 3 Å.

( $190 \text{ K} < T < 280 \text{ K}$ ) caractérisé par des volumes plus importants et variant de façon plus significative avec la température. Enfin après une seconde transition où le changement de volume est très grand, on observe un troisième régime ( $T > 280 \text{ K}$ ) caractérisé par des volumes beaucoup plus importants variant de façon linéaire en fonction de la température.

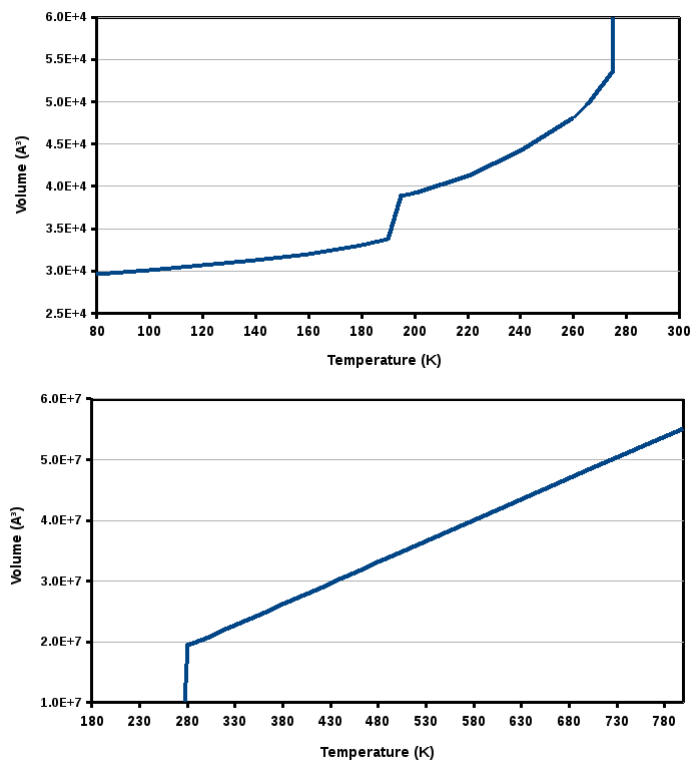


Figure II.11 – Variation du volume en fonction de la température. Il convient de noter le changement d'échelle entre la figure du haut (à basses températures) et celle du bas (à températures plus élevées).

Ces observations laissent penser que ces trois régimes correspondent au passage successif d'une phase solide à une phase liquide à 190 K, puis gazeuse à 280 K. Ceci est corroboré par le fait que ces températures de fusion puis de vaporisation sont en excellent accord à cette pression avec le diagramme de phase expérimental, comme on peut l'observer sur la figure II.12.

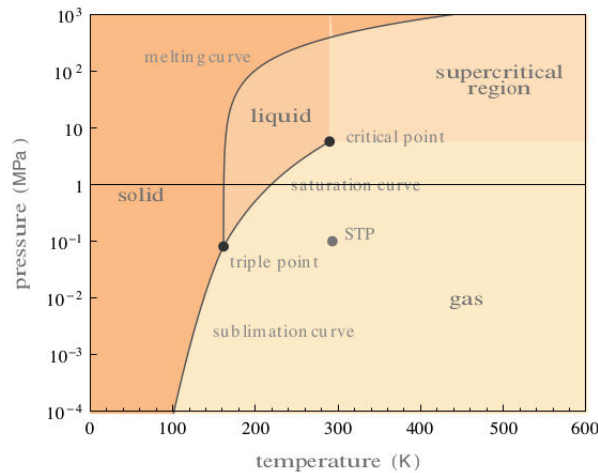


Figure II.12 – Diagramme de phase du xénon [78].

La signature de ces transitions s'observe aussi sur la variation du coefficient de dilatation thermique " $\alpha$ " en fonction de la température issue de nos calculs, qui est portée dans la Figure II.13, où elle est comparée aux variations obtenus expérimentalement par Granfors et al. [79] et Whalley et al. [80]. Comme nous pouvons le voir, l'accord entre nos résultats et les données expérimentales est très satisfaisant, ce qui valide à la fois notre code et le potentiel utilisé.

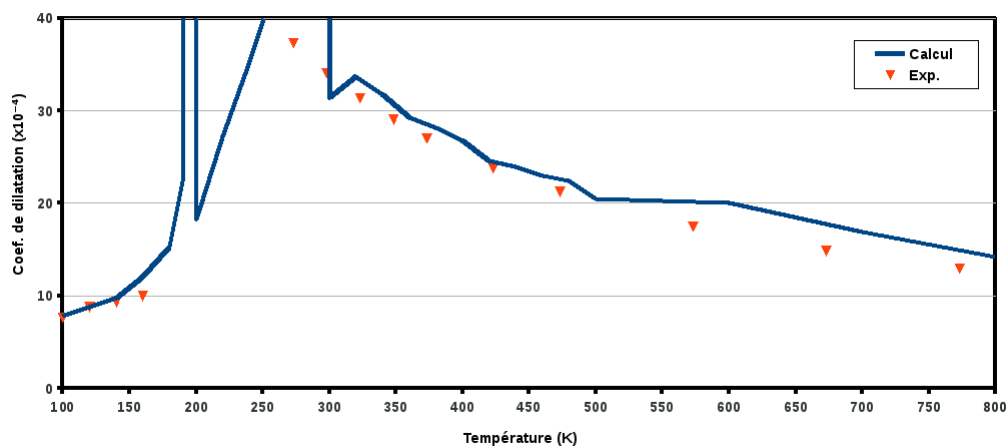


Figure II.13 – Coefficient de dilatation thermique calculé et expérimental en fonction de la température.

Nous pouvons observer également sur cette courbe trois régimes de variations distincts sur la courbe théorique. Le premier, où  $\alpha$  croît faiblement dans l'état solide jusqu'à  $T = 190$  K (température de fusion), suivi d'une croissance plus

importante dans l'état liquide jusqu'à  $T = 280$  K (température de sublimation) et enfin, un régime décroissant en  $1/T$  dans l'état gazeux en accord avec la loi d'état des gaz parfaits. Les deux températures critiques se manifestent par des discontinuités de  $\alpha$  liées aux variations abruptes du volume lors des changements d'états.

L'identification de la première transition comme caractéristique du passage d'un état solide à un état liquide peut être aisément vérifiée en suivant l'évolution des fonctions radiales de distribution avec la température, comme illustré sur la Figure II.14.

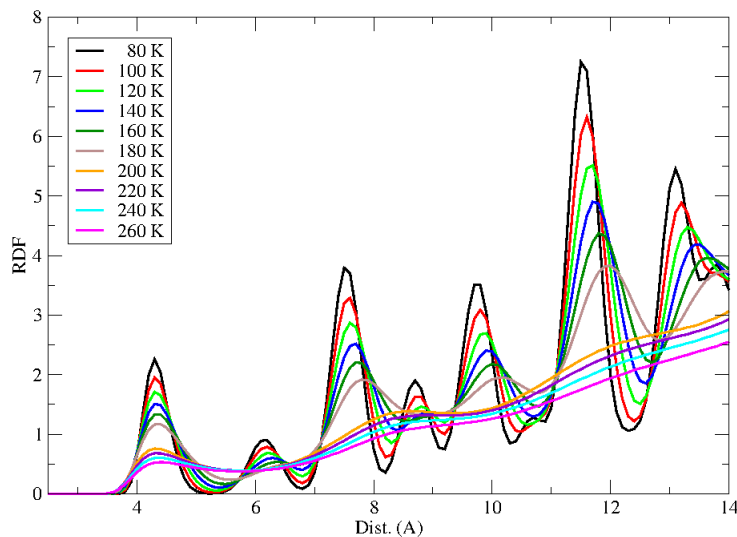


Figure II.14 – Fonctions radiales de distribution (RDF) du système CFC à l'équilibre relaxé en volume.

En effet, on remarque que les pics des courbes s'aplatissent progressivement avec la température, signe de dégradation de la structure CFC initiale. Cet aplatissement devient plus important entre les températures 180 et 200 K, indiquant la fusion du système. Afin d'être plus quantitatif, nous traçons sur la figure II.15 l'évolution de la largeur à mi-hauteur du premier pic de la RDF précédente en fonction de la température. Cette grandeur est liée à l'amplitude des vibrations des atomes autour de leur position d'équilibre initiale (leur distance interatomique) qui est de  $4,45$  Å. Ces résultats sont cohérents avec le critère de Lindemann, qui suppose qu'un cristal fond quand l'amplitude des vibrations atomiques dépasse 10% de la distance interatomique.

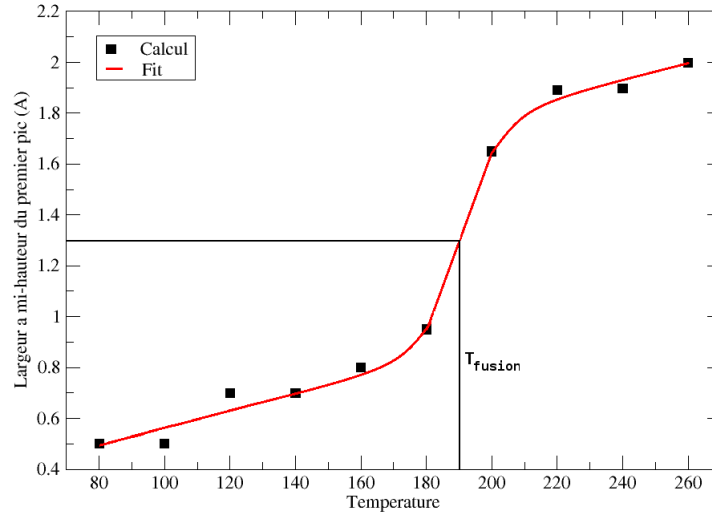


Figure II.15 – Largeur à mi-hauteur du premier pic du RDF.

## II.4 Calcul de pression

Comme nous l'avons déjà indiqué, l'un des paramètres essentiels des modèles micromécaniques développés pour décrire le comportement thermomécanique du milieu poreux  $\text{UO}_2 + \text{Bulles de Xe}$  est la valeur des contraintes dans chacune des zones du système (matrice, surface et bulle). La détermination des contraintes locales constitue donc l'un des objectifs principaux de ce travail. La pression peut être calculée sous deux formes : soit pour un système en entier, soit par atome.

### II.4.1 Calcul de la pression totale du système

La pression moyenne du système donnée par l'équation II.31 [81], est composée de deux parties. La première, cinétique, correspond à la loi des gaz parfaits et la deuxième rend compte des interactions entre les atomes du système.

$$P = \frac{NkT}{V} + \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \vec{r}_{ij} \cdot \vec{f}_{ij} \quad (\text{II.31})$$

où  $\vec{r}_{ij}$  et  $\vec{f}_{ij}$  sont respectivement la distance et la force entre les atomes  $i$  et  $j$ . La force interatomique  $\vec{f}_{ij}$  est calculée en dérivant par rapport à la distance le potentiel interatomique décrit précédemment.

### II.4.2 Calcul des contraintes atomiques

Afin de déterminer des profils de pression dans une direction donnée, nous avons besoin de moyenniser cette grandeur par couche d'atomes. Nous avons donc choisi de calculer la pression par atome puis de faire la moyenne sur les atomes présents dans chaque couche. Pour cela nous avons utilisé le tenseur de contraintes.

Le tenseur de contraintes par atome est une matrice de dimension  $(3 \times 3)$  représentant les contraintes auxquelles un atome est exposé dans les différentes directions de l'espace.

Chaque élément de cette matrice comporte deux composantes : la première, notée  $S_{ab}^p$ , est due aux interactions de paires et la seconde, notée  $S_{ab}^c$ , résulte des interactions coulombiennes ;  $a$  et  $b$  peuvent prendre les valeurs  $x$ ,  $y$  et  $z$  selon la direction des contraintes. L'équation du tenseur de contraintes s'écrit alors :

$$S_{ab} = S_{ab}^p + S_{ab}^c \quad (\text{II.32})$$

Si  $S_{ab} > 0$  la contrainte est dite en tension et si  $S_{ab} < 0$  elle est dite en compression. Pour calculer le tenseur de contraintes par atome nous utilisons le code LAMMPS cf. [82; 83] permettant de calculer cette grandeur.

A partir de la trace du tenseur des contraintes, il est possible de calculer une pression par atome suivant l'équation :

$$P = -\frac{1}{3V_{at}}(S_{xx} + S_{yy} + S_{zz}) \quad (\text{II.33})$$

Où  $V_{at}$  est le volume atomique, supposé constant dans tout le système étudié, défini par  $V_{at} = \frac{V_{Cristal}}{N}$  ; où  $V_{Cristal}$  est le volume du cristal et  $N$  le nombre d'atomes du système.

Ainsi, au vu des signes précédents, une pression négative est caractéristique d'un système en tension. A l'inverse, une pression positive correspond à un système en compression. Il faut donc garder en mémoire que la convention de signe entre la pression et la contrainte n'est pas la même. Ce raisonnement va constituer la base des analyses de la contrainte détaillées dans la partie V.

---

## Troisième partie

# Stabilité des surfaces $\text{UO}_2$

## Sommaire

---

<b>III.1 Construction des surfaces (100) et (111) de l'<math>\text{UO}_2</math></b>	<b>56</b>
III.1.1 La surface d' $\text{UO}_2$ (100) . . . . .	57
III.1.2 La surface d' $\text{UO}_2$ (111) . . . . .	57
<b>III.2 Relaxation/Réorganisation des surfaces</b>	<b>58</b>
III.2.1 Microstructure des surfaces . . . . .	58
III.2.2 Énergie des surfaces . . . . .	61
<b>III.3 Stabilité des surfaces selon leur potentiel électrostatique</b>	<b>63</b>
III.3.1 Surface d' $\text{UO}_2$ non polaire (111) . . . . .	64
III.3.2 Surface d' $\text{UO}_2$ polaire (100) . . . . .	65
III.3.3 Comment guérir la polarité de la surface (100) ? . . . . .	65
III.3.4 Comparaison avec la surface (100) à polarité pré-guérie (PPG)	66
<b>III.4 Conclusion</b>	<b>68</b>

---

Comme expliqué précédemment, nous avons choisi de simplifier le problème de la cavité sphérique de l'UO<sub>2</sub> en la décomposant sous forme de surfaces étendues de même orientation que les microfacettes, soit des surfaces (111) et (100) [46] (cf. section II.1.2).

De façon plus générale, leur importance dans les domaines de la technologie moderne fait que les surfaces d'oxydes ont déjà été largement étudiées, à la fois du point de vue théorique et expérimental [84; 85; 86; 87; 88; 89; 90; 91; 92]. En particulier, les modifications de microstructure engendrées par la présence d'une surface dans son voisinage plus ou moins proche jouent un rôle important sur leurs propriétés macroscopiques. Ces modifications interviennent à plusieurs niveaux, affectant à la fois la structure électronique, la réorganisation chimique (changement de la stœchiométrie) et la structure atomique (relaxation/reconstruction). Il est donc nécessaire de comprendre et d'évaluer ces comportements, ce que rend difficile la complexité de ce couplage entre effets de structure électronique (charge) et d'organisation structurale (chimique, atomique). Si d'importants travaux ont été effectués dans ce sens pour les surfaces d'oxydes comme MgO, TiO<sub>2</sub>, etc ... [57; 93; 94], on trouve moins de travaux dans la littérature relatifs aux surfaces d'UO<sub>2</sub> [95], malgré leur importance dans le domaine du nucléaire. En particulier, la connaissance de la contrainte locale dans ces systèmes reste une question ouverte.

Une étape préliminaire indispensable à une telle étude est donc de caractériser les réorganisations microstructurales au voisinage des surfaces d'UO<sub>2</sub>. Cette problématique fait l'objet de cette partie qui se décompose en trois sections. Dans la première section, nous présentons la géométrie des systèmes utilisés pour décrire les surfaces (100) et (111). La deuxième section est dédiée à l'étude de la relaxation/réorganisation de ces surfaces. Dans la dernière section, nous analysons ces résultats à la lumière du modèle électrostatique [57; 93; 94] pour relier les effets de charge et les réarrangements structuraux.

### III.1 Construction des surfaces (100) et (111) de l'UO<sub>2</sub>

Nous rappelons que la maille élémentaire de l'UO<sub>2</sub> est de type *fluorite* et son paramètre de maille à 0 K est  $a = 5,45 \text{ \AA}$  [44; 45; 96]. Connaissant la structure du dioxyde d'uranium et son paramètre de maille, un système infini est facilement obtenu en répliquant la maille UO<sub>2</sub> dans les trois directions de l'espace. Cependant, une telle structure ne peut pas être simplement analysée en terme d'empilement de plans atomiques équidistants selon la direction considérée, ce qui peut avoir de fortes implications sur la stabilité des surfaces tronquées selon l'une ou l'autre direction. Ainsi, l'empilement le long de la direction (100) correspond au cas simple d'une alternance de plans atomiques O-U équidistants, de sorte que sa terminaison par un plan d'atomes d'oxygène ou d'uranium présente un caractère polaire. De façon différente, selon la direction (111), l'empilement est constitué de "plans épais" constitués de la succession de trois plans atomiques O-U-O, de sorte que sa terminaison dépend de la façon de sectionner ou pas ces plans épais. Ainsi, trois terminaisons différentes sont possibles, dont deux sont polaires (volume-O-U-O-



O-U et volume-O-U-O-O) et la troisième ne l'est pas (volume-O-U-O-O-U-O) [97]. C'est la dernière terminaison qui est la plus stable et que nous étudierons donc ici.

### III.1.1 La surface d'UO<sub>2</sub> (100)

L'empilement caractéristique d'une troncature suivant (100) est représenté sur la figure III.1. A l'équilibre, les plans U-O sont séparés par une distance  $R$  de 1,36 Å. Dans le modèle de charges rigides utilisé, les ions d'uranium sont chargés avec une charge positive de  $2q$  contre  $-q$  pour les ions d'oxygène ( $q = 1,2e$  dans le potentiel de Basak comme déjà indiqué au paragraphe II.3.1.2). On considère que la répartition des atomes dans un plan est uniforme et que la densité surfacique de charge du plan d'oxygène est de  $-\sigma^*$ , en conséquence, celle du plan d'uranium est de  $+\sigma^*$ .

En pratique, les surfaces d'UO<sub>2</sub> sont construites à partir d'une maille élémentaire parfaite, répétée 6 fois dans chaque direction (ce qui correspond à 2592 atomes dans un volume d'environ  $35nm^3$ ), à laquelle vient se rajouter selon la direction  $z$  une épaisseur de vide dont la dimension doit être supérieure à deux fois le rayon de coupure ( $2r_{cut} = 30$  Å) des interactions des atomes d'oxygène et d'uranium, afin d'éviter toute interaction entre les atomes de la surface et leurs images produites par les conditions aux limites périodiques. Cette condition est satisfaite par l'ajout de 6 couches de vide, correspondant à une épaisseur de 32,73 Å.

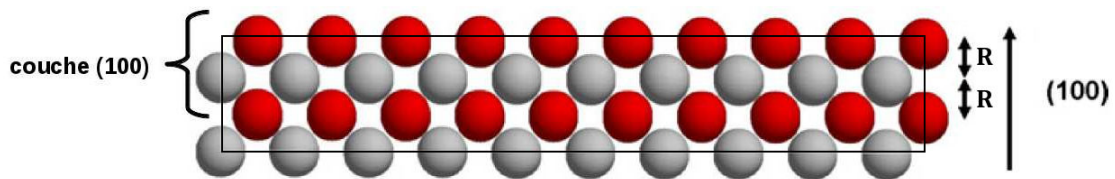


Figure III.1 – Empilement selon la direction (100) : les atomes d'uranium en gris et ceux de l'oxygène en rouge.

### III.1.2 La surface d'UO<sub>2</sub> (111)

L'empilement caractéristique d'une troncature suivant (111) est représenté sur la figure III.2, avec une terminaison correspondant à la surface non polaire. A l'équilibre, ces triplans sont séparés par une distance  $R_2$  de 1,75 Å. Chaque triplan a une épaisseur de  $2R_1$  où  $R_1 = 0,79$  Å est la distance entre les différents plans Oxygène - Uranium. En considérant les mêmes conditions de répartition de charge que celles choisies pour la surface (100), la densité de charge du plan d'oxygène est de  $-\sigma$ ; celle du plan d'uranium de  $+2\sigma$ .

La maille élémentaire parfaite est répétée 5 fois selon  $x$  et  $y$  et 6 fois selon  $z$ , ce qui correspond à 2700 atomes dans un volume d'environ  $36nm^3$ , auquel nous rajoutons comme précédemment 6 couches vides (d'épaisseur 72,31 Å).

Les systèmes ainsi construits sont plus ou moins loin d'être à l'équilibre. Par conséquent, ces surfaces doivent être relaxées avec une procédure thermodynamique bien adaptée et un modèle énergétique pertinent, capable de reproduire toutes les interactions possibles. C'est le cas du modèle énergétique présenté dans la section

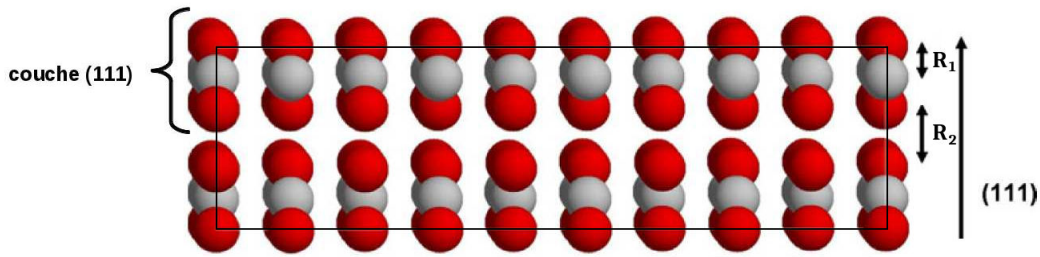


Figure III.2 – Empilement selon la direction (111) : les atomes d’uranium en gris et ceux de l’oxygène en rouge.

II.3 de ce manuscrit.

Nous tenons à préciser que, sauf mention contraire, en raison de la symétrie des "slabs" ainsi construits perpendiculairement aux deux surfaces (supérieure et inférieure), nous ne présentons que la moitié des profils (d’une surface jusqu’au centre du "slab").

## III.2 Relaxation/Réorganisation des surfaces

La relaxation des surfaces d’ $\text{UO}_2$  a été réalisée dans quelques cas d’une part par simulation Monte Carlo dans l’ensemble canonique (NVT) (cf. section II.2.4.1) et d’autre part par Dynamique Moléculaire dans ce même ensemble (NVT) en utilisant le code LAMMPS [53], afin d’une part de nous assurer que le même état d’équilibre était atteint, en dépit des possibles problèmes liés au caractère local de la DM, et d’autre part de comparer les efficacités des deux méthodes dans la perspective d’étudier plus tard des situations plus complexes telles que les cavités. Les résultats obtenus alors étant parfaitement similaires, même dans le cas où les réarrangements structuraux impliquaient un fort transport de matière, pour un coût moindre de la Dynamique Moléculaire (les forts gradients mis en jeu compensant le caractère local), nous avons choisi de poursuivre l’étude par cette dernière technique. Les résultats *par atome* présentés dans la suite sont ainsi obtenus en moyennant sur une centaine des configurations obtenues par relaxation DM.

### III.2.1 Microstructure des surfaces

L’impact de la relaxation des surfaces d’ $\text{UO}_2$  sur l’organisation structurale dans leur voisinage dépend de façon drastique de leur orientation. Ainsi, la surface (111) ne subit quasiment aucune réorganisation, les atomes d’oxygène et d’uranium ne changeant *presque* pas de position. Au contraire, la surface (100) est le siège d’une forte réorganisation de structure : des plans entiers d’oxygène migrent vers la couche externe, comme illustré à la figure III.3, ce qui se traduit par une plus grande profondeur affectée par la reconstruction.

Afin d’avoir des informations plus quantitatives sur cette réorganisation de la surface (100), nous portons dans la figure III.4 le nombre moyen d’atomes en fonction de la distance à la surface. On peut voir que la succession de pics de Dirac

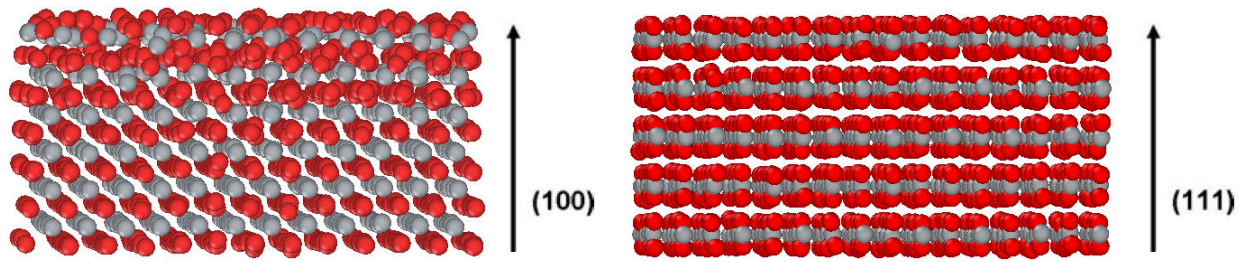


Figure III.3 – Surface d'UO<sub>2</sub> (100) (à gauche) et (111) (à droite) après relaxation : les atomes d'uranium en gris ce ceux de l'oxygène en rouge.

équidistants correspondant à la terminaison parfaite du volume (avant relaxation) s'est transformée au voisinage de la surface en une succession de pics très élargis, dont les centres de gravité (qui correspondent à la position moyenne des quasi-plans atomiques dits "épais") sont sensiblement raccourcies par rapport aux distance interplans dans le volume. Les distances interplans correspondantes sont portées sur la même figure sur laquelle on observe une très forte contraction (d'environ 60%) de la première couche O-U suivie d'une légère dilatation de 7% qui s'amortit de façon monotone sur environ cinq couches.

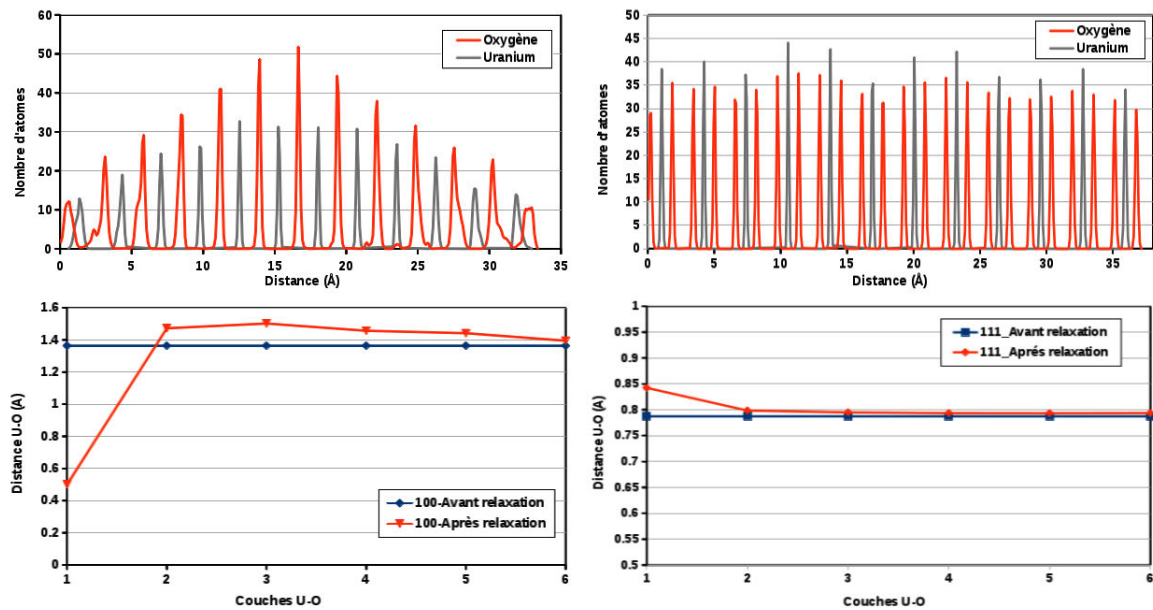


Figure III.4 – Surface d'UO<sub>2</sub> (100) (à gauche) et (111) (à droite) après relaxation : profil des positions atomiques et distances interatomiques perpendiculaires.

Les réarrangements atomiques ainsi illustrés de la surface (100) s'accompagnent de forts réarrangements chimiques, c'est-à-dire d'une profonde variation de la stœchiométrie au voisinage de la surface. Ce dernier point est illustré dans la figure III.5, où l'on peut voir que la relaxation conduit à une composition *quasi* équiatomique U/O à l'extrême surface. Il est important de noter que cette nouvelle stœchiométrie (environ  $-\sigma^*/2$ ) rend cette surface non-polaire, ce qui indique que la force motrice de la reconstruction est la polarité de la surface qui se guérit de

cette manière. Nous reviendrons sur ce point important dans la section suivante.

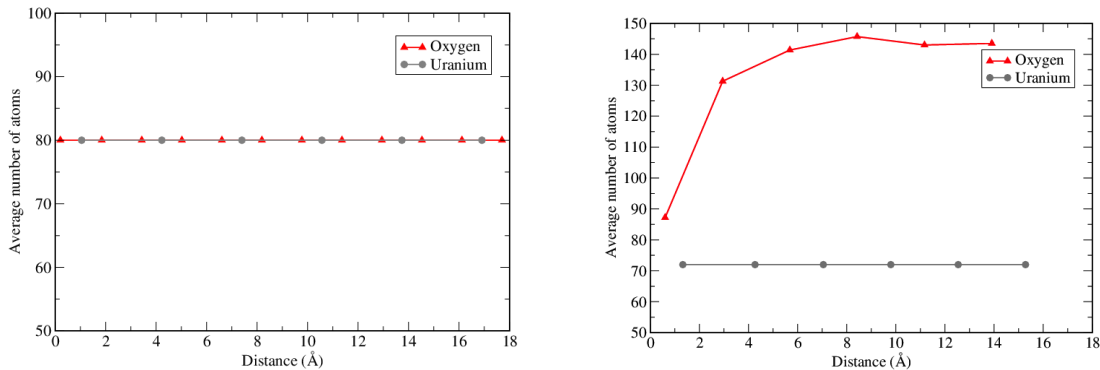


Figure III.5 – Stoechiométrie des surfaces relaxées (111) (à gauche) et (100) (à droite).

L'obtention de la microstructure issue de la relaxation confirme que la relaxation totale de la surface nécessite la prise en compte de la mobilité des atomes d'oxygène, et un transport massif de ces derniers à travers le "slab", qui aurait pu sembler inaccessible à la Dynamique Moléculaire. Or nous l'avons obtenue ici, à la fois par Monte Carlo (où de tels transports sont plus simples) et par DM. Nous nous sommes donc interrogés sur le mécanisme élémentaire de migration associé à un tel réarrangement. Il est illustré dans la figure III.6, qui représente les étapes successives du processus.

Ainsi, le fort gradient induit par la polarité provoque-t-il un premier déplacement localisé des atomes d'oxygène vers le plan d'uranium le plus proche, ce qui conduit à la formation d'un empilement de plans atomiques de stoechiométrie  $\text{UO}_2$  (cf. figure III.6 (2)), donc terminé par des surfaces non polaires, mais hautement instable en raison de la contrainte induite dans ces plans. Il est alors facile de relâcher cette contrainte en libérant les atomes d'oxygène surnuméraires, toujours de façon localisée dans le "slab", de l'un ou l'autre côté selon la position du plan (cf. figure III.6 (3)), et d'arriver ainsi à construire deux terminaisons de stoechiométrie  $\text{UO}$  sans avoir eu besoin de faire traverser aux atomes d'oxygène issus d'un bord tout le slab pour atteindre l'autre bord (cf. figure III.6 (4)). Cette efficacité de la DM à guérir la polarité d'une surface permet d'envisager sereinement son application au cas plus complexe de cavités plus tard.

En ce qui concerne la surface (111), l'ensemble des résultats obtenus indique l'absence d'impact de la relaxation, que ce soit sur les réarrangements atomiques (légère dilatation d'environ 6% de la première distance interatomique) ou chimiques (pas de changement de stoechiométrie), comme on peut le voir sur les figures III.4 et III.5. Notons que la dilatation de la première distance interplan O-U (0,06 Å) est cohérente avec celle trouvée par Tétot (0,08 Å) [95].

L'ensemble de ces résultats est important dans la définition du paramètre "épaisseur de surface" nécessaire dans les modèles de micromécaniques, et dont on montre ici qu'il est profondément anisotrope, et qu'il variera de façon inhomogène pour les nanocavités vides dans l' $\text{UO}_2$  [98], qui présentent un facettage suivant (100) et

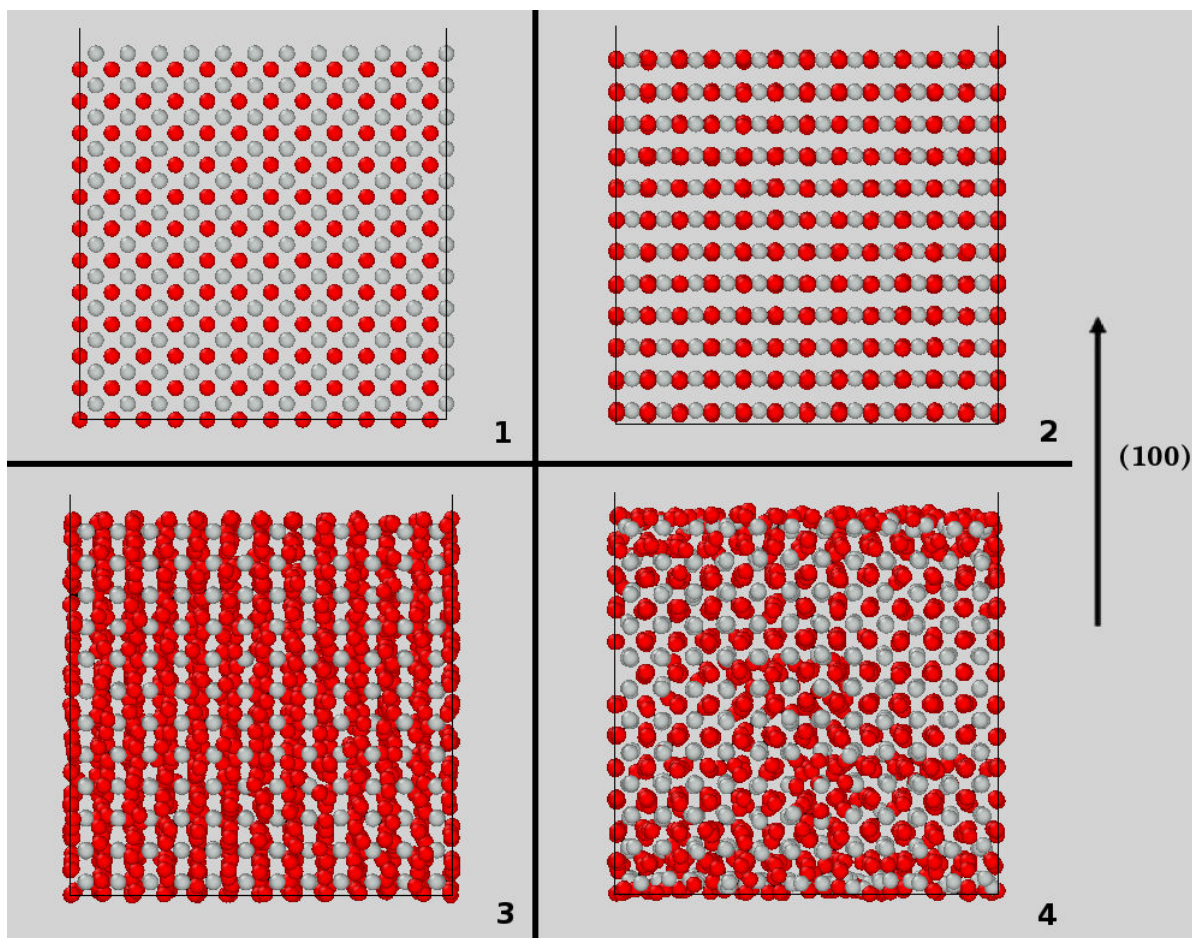


Figure III.6 – Surface d' $\text{UO}_2$  (100) : processus de migration des atomes d'oxygène lors de la relaxation par dynamique moléculaire de la surface. Les 4 encarts représentent l'évolution temporelle de la microstructure durant la relaxation.

(111). Dans le cas de la surface (100), l'épaisseur de la surface est de 6 Å, celle de la surface (111) est plus faible et vaut 2 Å.

### III.2.2 Énergie des surfaces

L'ensemble des comportements observés est piloté par l'amplitude plus ou moins grande de l'énergie de surface des différents systèmes étudiés, qui en détermine les stabilités relatives. Or, le dioxyde d'uranium a fait l'objet de plusieurs études théoriques basées sur des potentiels semi-empiriques et des calculs quantiques [16; 60; 58; 73; 47; 69; 62; 95]. Les énergies des surfaces (100) et (111) obtenues et disponibles dans la littérature sont répertoriées dans le tableau 4. Notons que la cohérence observée entre les valeurs calculées par des modèles d'énergie de type semi-empirique et en DFT valide l'utilisation des premiers dans notre travail.

#### ● Surface (111)

La figure III.7 illustre le profil de l'énergie interne par atome, perpendiculairement à la surface (111) pour les atomes d'oxygène (à gauche) et d'uranium (à droite), en séparant les contributions coulombienne et d'interactions de paires. Chaque point de cette figure correspond à l'énergie moyenne d'un plan atomique, comme défini dans le paragraphe précédent, tracé en fonction de sa distance moyenne

Potentiels	Catlow1 [16]	Catlow2 [16]	Meis and Gale [60]	Jackson [58]	Grimes [73]
$E_{surf\_ [100]}$	2,32	1,62	-0,26	2,37	2,99
$E_{surf\_ [111]}$	1,19	0,91	0,86	1,19	1,48
Potentiels	Abramowski [47]	Basak [69]	Q. Mol. Dun. [62]	T.B. [95]	ce travail
$E_{surf\_ [100]}$	2,81	2,22	2,01	2,03	2,20
$E_{surf\_ [111]}$	1,27	1,24	0,86	1,07	1,27

Tableau 4 – Énergie (en  $J/m^2$ ) des surfaces relaxées verticalement : calcul à partir des potentiels semi-empiriques et des calculs quantiques.

à la surface. La première observation est que l'effet de la surface est important pour la première couche, très faible pour la seconde et négligeable au delà. En outre, il apparaît que la partie électrostatique est prépondérante, à la fois pour les atomes d'oxygène et d'uranium. Pour les atomes d'uranium, les deux composantes coulombienne et d'interaction de paires entraînent une déstabilisation globale de la surface. En revanche, pour les atomes d'oxygène, seule la partie coulombienne conduit à une déstabilisation contrairement à la partie covalente (de paires) qui entraîne elle une sur-stabilisation de la couche externe de la surface. Le comportement de l'énergie totale (somme des deux composantes) montre une déstabilisation de la surface essentiellement due à l'effet de la partie coulombienne.

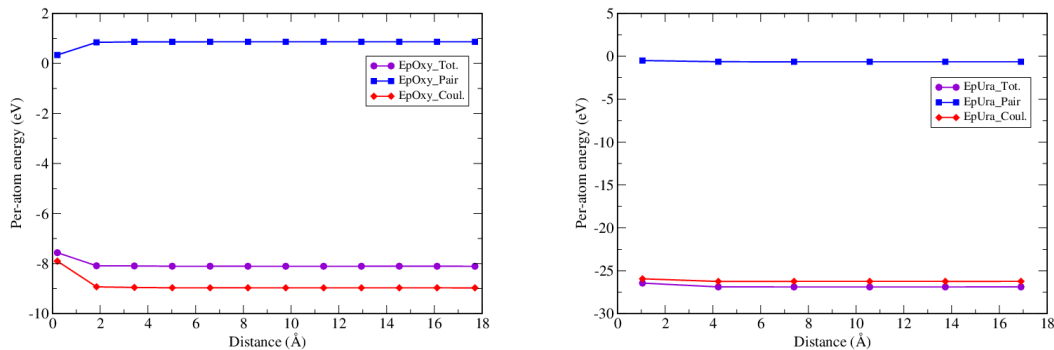


Figure III.7 – Profils d'énergie, perpendiculairement à la surface (111) pour les atomes d'oxygène (à gauche) et d'uranium (à droite). La composante coulombienne est en rouge, celle des interactions de paires en bleu et l'énergie totale résultante en violet.

### • Surface (100)

Comme pour la surface (111), la figure III.8 décrit le profil de l'énergie interne par atome perpendiculairement à la surface (100) pour les atomes d'oxygène (à gauche) et d'uranium (à droite). Comme dit précédemment, nous avons affaire ici à une succession de plans "épais", dont seuls apparaissent ici les centres de gravité. Cette épaisseur se traduit aussi au niveau des profils d'énergie si on les porte non plus en fonction du simple centre de gravité de chaque plan, mais en fonction de la position de chaque atome, en analogie parfaite avec la distribution de distances illustrée dans la figure III.4. Ce profil d'énergie est donc en accord avec la précédente microstructure qui met en évidence un effet de surface qui s'amortit moins

vite que dans le cas de la surface (111). Comme pour la surface (111) le terme coulombien domine ici encore. En revanche, pour les atomes d'uranium nous pouvons noter une légère sur-stabilisation au niveau de la couche externe. De plus, la perturbation de la surface ne devient négligeable qu'à partir de la troisième couche d'atomes (environ 5 Å). La déstabilisation des atomes d'oxygène est plus importante pour la surface (100) que celle observée pour la surface (111), respectivement d'environ 1eV et 0,5eV. Enfin, la prépondérance du terme coulombien, associée à l'observation d'une guérison de la polarité par la microstructure reconstruite, confirme que l'ensemble des phénomènes observés doit pouvoir se comprendre sur la base d'arguments de type électrostatique. C'est l'objet de la section suivante.

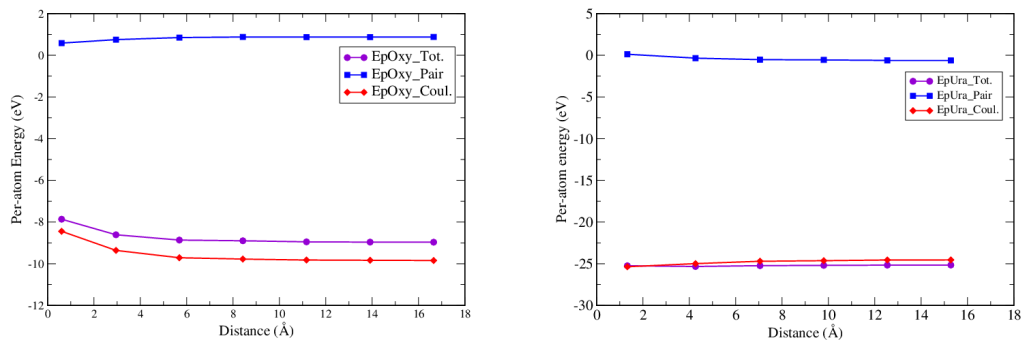


Figure III.8 – Profils d'énergie, perpendiculairement à la surface (100) pour les atomes d'oxygène (à gauche) et d'uranium (à droite). La composante coulombienne est en rouge, celle des interactions de paires en bleu et l'énergie totale résultante en violet.

### III.3 Stabilité des surfaces selon leur potentiel électrostatique

Le modèle développé par C. Noguera et J. Goniakowski [57; 93; 94] sur la polarité des surfaces d'oxydes permet de rationaliser et déterminer *a priori* la stabilité d'une surface d'oxyde à partir de l'analyse simple de sa polarité. Ce formalisme est basé sur un modèle de charges fixes, ce qui correspond au modèle adopté dans notre étude. Le champ électrostatique correspondant est déterminé dans l'espace. Le potentiel qui en résulte peut converger à la surface, auquel cas cette dernière est stable d'un point de vue électrostatique (ce qui est en général le cas des surfaces non polaires), ou diverger, auquel cas la surface est instable (cas des surfaces polaires). Dans ce dernier cas, les auteurs proposent plusieurs mécanismes de stabilisation consistant à modifier la densité de charge des couches externes soit par reconstruction microstructurale, soit par modification des charges atomiques locales.

Ce formalisme est transposé ici à l'étude des surfaces d' $\text{UO}_2$  afin de réexaminer les stabilités relatives des surfaces (non polaire) (111) et (polaire) (100) à l'aune de cette analyse.

### III.3.1 Surface d'UO<sub>2</sub> non polaire (111)

Pour la surface d'UO<sub>2</sub> (111), les vecteurs de champ électrostatique générés par les plans atomiques sont tracés sur le schéma III.9. Les vecteurs en dessus de la ligne hachurée sont ceux induits par les plans d'atome. Un plan chargé positivement (plan d'uranium) produit des vecteurs de champ électrostatique dirigés vers l'extérieur de ce plan, en revanche, un plan chargé négativement produit des vecteurs de champ électrostatique entrant dans ce plan. Les vecteurs en dessous de la ligne hachurée présentent les vecteurs de champ électrostatique résultants.

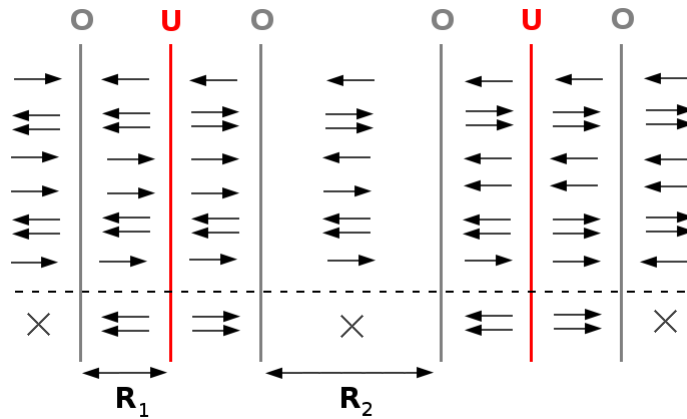


Figure III.9 – Modèle ionique : vecteurs du champ électrostatique de la surface (111) non-relaxée.

Les courbes du champ électrostatique  $E$  correspondant et du potentiel électrostatique  $V$  (obtenu en intégrant le champ résultant par rapport à la distance) sont tracées sur la figure III.10.

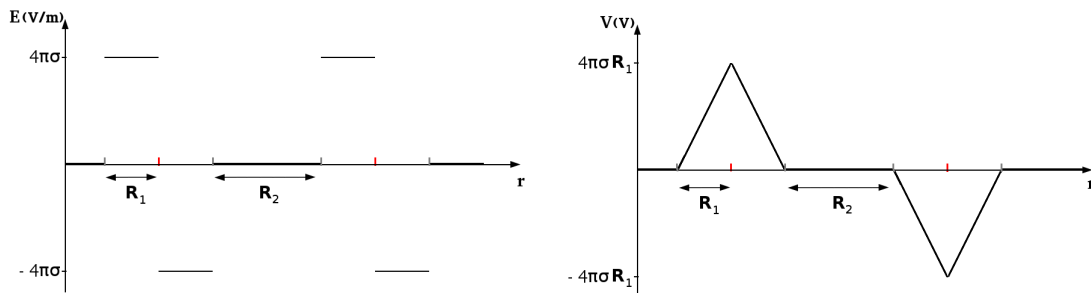


Figure III.10 – Modèle ionique : variation du champ (à gauche) et du potentiel électrostatiques (à droite) pour la surface (111) non-relaxée.

Le potentiel électrostatique (Fig. III.10) oscille autour de deux valeurs  $-4\pi\sigma R_1$  et  $+4\pi\sigma R_1$  et s'annule sur le plan externe du triplan de surface, quelle que soit l'épaisseur de la couche considérée. Cette surface satisfait donc le critère de stabilité électrostatique.



### III.3.2 Surface d'UO<sub>2</sub> polaire (100)

Pour la surface d'UO<sub>2</sub> (100), les vecteurs de champ électrostatique générés par les plans atomiques sont tracés sur le schéma III.11.

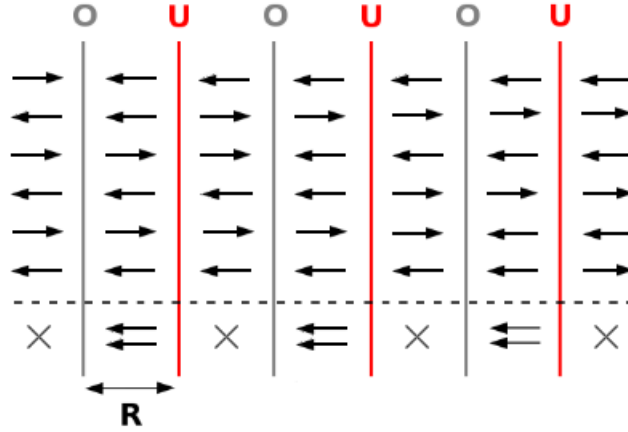


Figure III.11 – Modèle ionique : vecteurs du champ électrostatique de la surface (100) non-relaxée.

Les courbes du champ électrostatique  $E$  correspondant et du potentiel électrostatique  $V$  sont tracées sur la figure III.12.

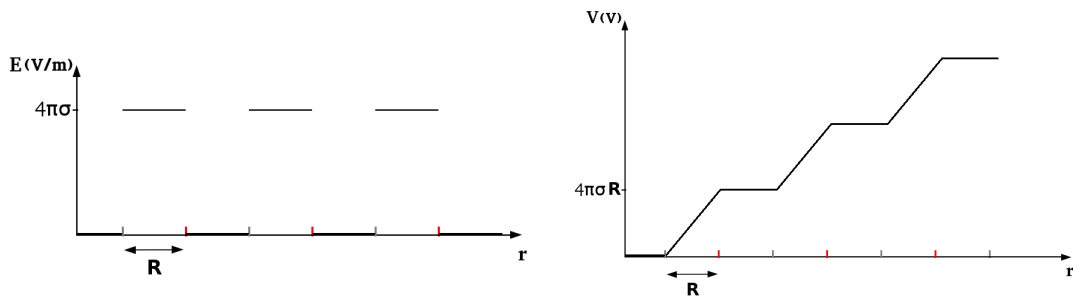


Figure III.12 – Modèle ionique : variation du champ (à gauche) et du potentiel électrostatiques (à droite) pour la surface (100) non-relaxée.

Le tracé du potentiel (Fig. III.12) indique qu'il est croissant, qu'il ne s'annule pas à la surface et diverge avec l'épaisseur de la couche considérée. Ainsi, du point de vue électrostatique, la surface (100) n'est pas stable.

### III.3.3 Comment guérir la polarité de la surface (100) ?

L'étude des champs électrostatiques a permis de conclure que la surface (111) est stable alors que la surface (100) est instable, et ce grâce à un critère simple basé sur leur polarité. Ces résultats sont en accord avec les différences d'énergie et de microstructures issues des relaxations, déjà présentées au paragraphe III.2.1.

Il reste maintenant à vérifier que la microstructure issue de la relaxation de la (100) a bien été capable d'en guérir la polarité, au-delà de la simple observation déjà

faite d'avoir conduit à des demi-plans d'oxygène sur chaque surface. Pour ce faire, nous avons calculé le potentiel électrostatique correspondant aux configurations atomiques issues des simulations, avant et après relaxation. Les potentiels obtenus sont tracés sur la figure III.13.

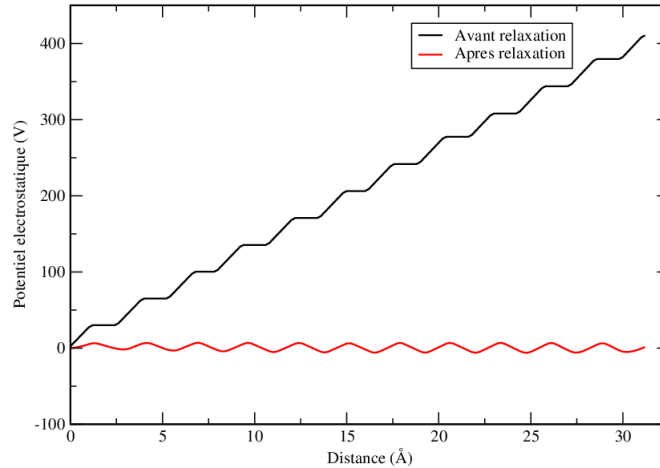


Figure III.13 – Calcul DM : profil du potentiel électrostatique avant (en noir) et après (en rouge) relaxation pour la surface (100).

En accord avec le modèle de Goniakowski *et al.*, le potentiel électrostatique de la surface (100) (Fig. III.13) croît avant relaxation. En revanche, après relaxation, le potentiel électrostatique oscille autour de zéro.

Cette analyse confirme l'efficacité de la relaxation pour stabiliser la surface (100). Dans ce contexte, un effet négligeable de la relaxation est attendu dans le cas de la surface (111), ce qui est confirmé par la figure III.14.

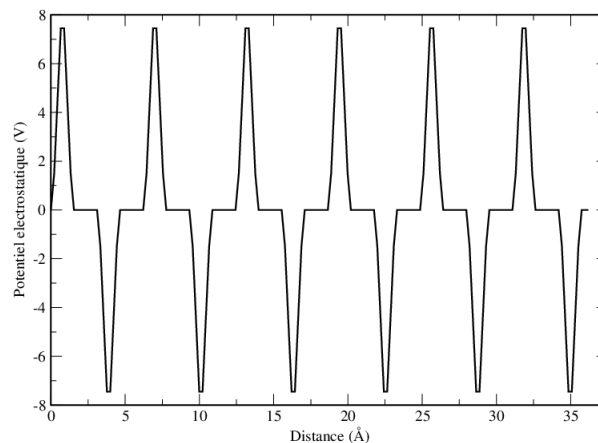


Figure III.14 – Calcul DM : profil du potentiel électrostatique avant et après relaxation (courbes superposées) pour la surface (111).

### III.3.4 Comparaison avec la surface (100) à polarité pré-guérie (PPG)

A partir des résultats précédents, nous avons pu constater que la surface (100) relaxée était fortement distordue et partiellement désordonnée, au contraire d'autres

surfaces à polarité guérie observées expérimentalement qui sont quant à elles bien ordonnées et peu distordues. Ainsi, une étude récente sur le système analogue  $\text{CeO}_2$  a permis de comparer l'efficacité de différentes reconstructions, typiques d'une surface (100) d'une structure fluorite [99], qui permettent de guérir la polarité de cette surface. La question se pose donc de savoir si une surface aussi désordonnée et distordue que celle que nous observons ici peut présenter une stabilité comparable à celle de ces structures ordonnées et peu distordues. La question n'est pas seulement théorique mais revêt une importance pratique en ce que sa réponse permettra de valider (ou non) notre processus de relaxation qui ne nécessite aucun présupposé sur l'origine d'une possible instabilité.

Pour répondre à cette question, nous avons réalisé de nouveaux calculs sur une surface (100) d' $\text{UO}_2$  inspirée de la surface de  $\text{CeO}_2$  présentée dans [99]. La préparation de cette surface consiste à enlever la moitié des atomes d'oxygène du plan externe et de les mettre de l'autre côté du volume en dessus du plan d'uranium (en gardant la même distance entre les plans O-U :  $1,36 \text{ \AA}$ ), ce qui permet d'assurer une densité de charge de  $-\sigma^*/2$  sur chaque surface, propre à guérir la polarité comme illustré sur les figures schématiques III.15 et III.16 dans lesquelles sont portées respectivement les vecteurs de champ électrostatique et les courbes du champ électrostatique  $E$  correspondant et du potentiel électrostatique  $V$  pour la surface pré-guérie. Les caractéristiques de cette surface, notée (100)-PPG (polarité pré-guérie) dans ce qui suit, est comparée (avant et après relaxation) à celle de la surface polaire (100) non préparée (terminaison parfaite du volume) elle aussi avant et après relaxation.

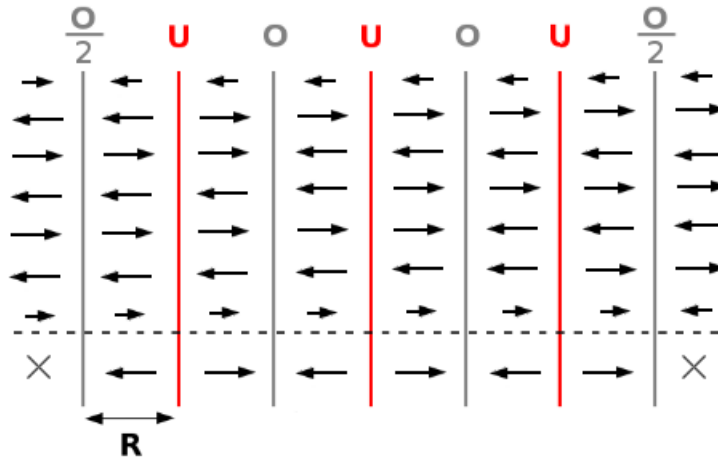


Figure III.15 – Modèle ionique : vecteurs du champ électrostatique de la surface (100)-PPG non-relaxée.

Nous constatons tout d'abord que l'énergie de la surface (100)-PPG ( $4,55 \text{ J/m}^2$ ) non relaxée est beaucoup plus faible que celle de la surface polaire (100) non-préguérie et non relaxée ( $102,11 \text{ J/m}^2$ ), dont la valeur très haute témoigne de ce caractère polaire. Cependant, cette énergie demeure significativement plus grande que celle obtenue pour la surface non-préguérie après sa relaxation ( $2,20 \text{ J/m}^2$ , cf. table 4). Si de surcroît, on relaxe maintenant la surface (100)-PPG, on observe que son énergie diminue jusqu'à atteindre une valeur comparable à la notre (soit  $2,16 \text{ J/m}^2$ ) associée à l'obtention d'une structure désordonnée très similaire à celle

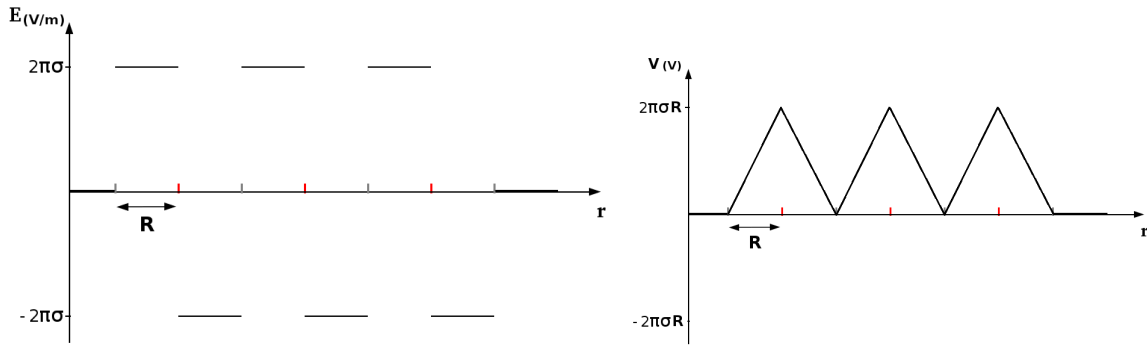


Figure III.16 – Modèle ionique : variation du champ (à gauche) et du potentiel électrostatiques (à droite) pour la surface (100)-PPG non-relaxée.

de la surface (100) non-préguérie après relaxation, et de même stœchiométrie (cf. Figure III.17).

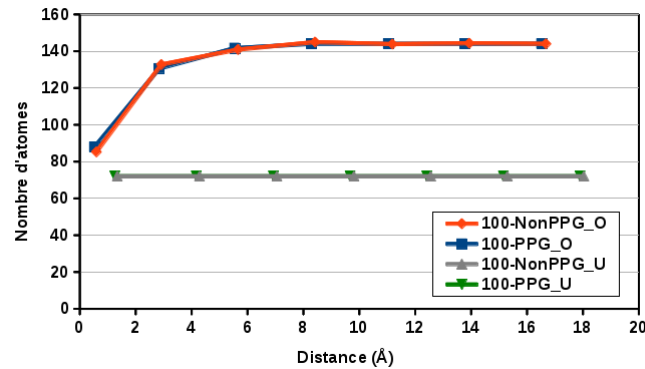


Figure III.17 – Stœchiométrie des surfaces relaxées (100)-non-préguérie (appelée (100)-NonPPG) et (100)-PPG.

Il est donc bien possible, à non polarité équivalente, de privilégier une mise en désordre (atomique, chimique) pour stabiliser une surface.

Ces résultats permettent de valider la procédure adoptée dans ce travail pour la relaxation des surfaces. Celle-ci présente l'avantage de ne pas nécessiter de pré-guérir le système (même si cette étape est susceptible de réduire le temps de calcul), et donc d'être généralisable au cas de systèmes plus complexes tels que les cavités.

## III.4 Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié les modifications microstructurales dues à la présence de surfaces dans l' $\text{UO}_2$  et leur impact sur les profils d'énergie au sein du matériau.

La relaxation atomique des surfaces a un effet quasiment négligeable lorsque la surface considérée est la surface non polaire (111) alors qu'une importante reconstruction apparaît dans le cas de la surface polaire (100). Nous avons pu interpréter ce phénomène comme un mécanisme propre à guérir la polarité de cette surface. Nous avons montré de surcroît que cette guérison impliquait bien pour être efficace, une mise en désordre du système au voisinage de la surface. De plus cette étude a

démontré la validité de notre méthode pour relaxer des structures en l'absence de guide préalable, ce qui la rend utilisable pour l'étude de systèmes plus complexes, dans lesquels plusieurs surfaces peuvent coexister comme dans le cas des cavités. Enfin, elle nous a permis de caractériser plus précisément la nature et l'épaisseur des interfaces (6 Å pour la surface (100) et 2 Å pour la surface (111)), dont nous avons montré qu'elles sont significativement anisotropes, ce qu'il faudra prendre en compte dans la modélisation de cavités micro-facettées. Ces derniers résultats sont très importants et doivent servir de guide pour la mise en œuvre des modèles micromécaniques développés aux échelles supérieures, en permettant notamment de préciser la nature du modèle d'interface à utiliser (couche mince ou épaisseur de surface à considérer).

## Quatrième partie

# Adsorption du xénon

### Sommaire

---

<b>IV.1 Étude du xénon pur</b>	<b>71</b>
IV.1.1 Incorporation du xénon dans une boîte vide . . . . .	71
IV.1.1.1 Effet de la température sur les isothermes d'incorporation	72
IV.1.1.2 Structuration du xénon . . . . .	73
IV.1.2 Structuration du xénon à partir d'un germe CFC ou CC . . . . .	76
<b>IV.2 Adsorption du xénon sur les surfaces d'UO<sub>2</sub></b>	<b>79</b>
IV.2.1 Surface d'UO <sub>2</sub> (111) . . . . .	80
IV.2.2 Surface d'UO <sub>2</sub> (100) relaxée . . . . .	83
<b>IV.3 Comparaison entre boîte vide, surface d'UO<sub>2</sub> (111) et (100)</b>	<b>86</b>
<b>IV.4 Conclusion</b>	<b>87</b>

---

Dans cette partie nous présentons nos résultats concernant l'adsorption du xénon sur les surfaces d' $\text{UO}_2$  (111) et (100). Toutefois une étude préliminaire du xénon seul (en l'absence de surfaces d' $\text{UO}_2$ ) est nécessaire afin d'avoir des informations de référence sur l'évolution de sa densité et de sa structure en fonction de la température et du potentiel chimique. Ceci nous permettra ensuite d'identifier les modifications de comportement liées à la présence de ces surfaces.

L'outil thermostatique permettant d'étudier l'adsorption du xénon est la simulation Monte-Carlo dans l'ensemble grand-canonique (GCMC), détaillée dans la section II.2.4.2. Nous considérons un domaine de potentiel chimique allant de - 5 à 5 eV, représentatif de l'état énergétique du xénon au sein du combustible qui se situe entre 2,5 et 16 eV pour le xénon dans une lacune et entre 8 et 19 eV pour le xénon dans un site interstitiel [73; 100; 101; 102; 103; 104]. Par ailleurs, les températures 300, 600, 1200 et 2000 K permettent de couvrir la gamme correspondant aux fonctionnements normal et accidentel d'un réacteur nucléaire. Pour une température et un potentiel chimique donnés, le système évolue avec un nombre de pas Monte Carlo proposés compris entre  $10^8$  et  $5 \cdot 10^8$ , dont la répartition en trois évènements a été décrite dans la section II.2.4.2.

Nous présentons dans une première partie les résultats obtenus dans le cadre de l'étude du xénon seul, puis dans une seconde partie ceux de son adsorption sur les surfaces d' $\text{UO}_2$  (111) et (100). Dans chaque partie, nous déterminons les isothermes de remplissage du xénon qui rendent compte de l'évolution de sa densité en fonction de son potentiel chimique à une température donnée. Le choix non classique de tracer les isothermes en densité plutôt qu'en nombre d'atomes nous permet de comparer directement les comportements respectifs des différents systèmes étudiés quelles que soient les tailles de boîtes utilisées. L'évolution de la structuration des atomes de xénon est également étudiée, à l'aide de l'analyse de leur fonction de distribution radiale "RDF" (Radial Distribution Function) qui permet de caractériser le voisinage/environnement des atomes de xénon.

## IV.1 Étude du xénon pur

Pour l'étude du xénon pur (en l'absence des surfaces d' $\text{UO}_2$ ), nous avons utilisé trois systèmes : le premier est dit "boîte vide" et ne contient initialement aucun atome, les deux autres sont notés  $S_{CFC}^0$  et  $S_{CC}^0$  et contiennent du xénon cristallin, structuré respectivement en empilement CFC (cubique face centrée) et CC (cubique centré). Ces systèmes seront décrits en détails dans les paragraphes suivants.

### IV.1.1 Incorporation du xénon dans une boîte vide

Le système utilisé pour réaliser cette étude est une boîte vide, de dimensions fixes  $L_x = L_y = L_z = 32,72 \text{ \AA}$  à laquelle on applique les conditions aux limites périodiques dans les trois directions. Les dimensions de ce système sont supérieures à  $2 \times r_{\text{Xe-Xe}}$  (le rayon du coupure des interactions Xe-Xe (15 Å)) et correspondent au volume vide choisi pour construire la surface d' $\text{UO}_2$  (100), qui est très proche de celui utilisé pour la surface (111) (cf. paragraphe III.1.2). Dans ce contexte,

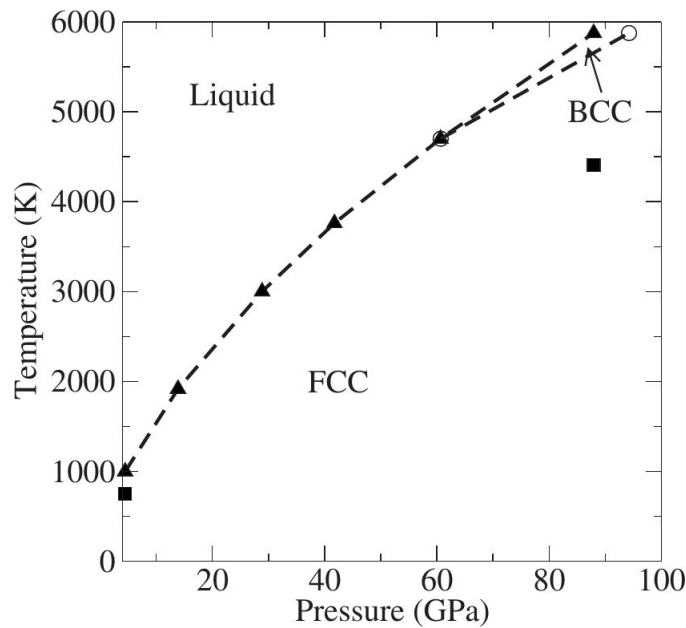


Figure IV.1 – Diagramme de phase théorique du xénon, les triangles et les cercles indiquent la coexistence liquide-solide et une transition CC-CFC [105]. Le potentiel Xe-Xe utilisé dans cette étude, développé par McMahan *et al.* [106], est différent que celui utilisé dans notre étude.

l'exploration en potentiel chimique des isothermes de remplissage à température fixée revient à décrire le diagramme de phase (T,P) du xénon et plus particulièrement les changements de phase solide  $\leftrightarrow$  liquide  $\leftrightarrow$  vapeur. Notons toutefois que la variation minimale de densité accessible à nos simulations est fixée dans notre étude par la dimension de la boîte ( $\Delta\rho_{Xe} = \frac{1}{L_x \times L_y \times L_z} = 0,3 \times 10^{26} \text{at./m}^3$ ), ce qui va donc limiter l'accessibilité aux très faibles dilutions du côté des potentiels chimiques très négatifs.

N'ayant pas de diagramme de phase (P,T) de référence dans toute la gamme de température, nous présentons sur la figure IV.1, le diagramme de phase théorique dans une plus large gamme [105] dévolu à l'étude des stabilités relatives des structures cristallines CFC et CC. Rappelons que le potentiel que nous utilisons pour décrire le xénon (paragraphe II.3.2) a été ajusté pour décrire au mieux le comportement aux hautes températures et hautes pressions, et que nous l'avons validé (cf. section II.3.3) à basse pression dans tout le domaine de température par Monte Carlo dans l'ensemble (NPT).

#### IV.1.1.1 Effet de la température sur les isothermes d'incorporation

Afin de déterminer l'effet de la température sur l'incorporation de xénon, nous avons tracé sur la figure IV.2 les isothermes pour les températures 300, 600, 1200 et 2000 K. A une température donnée, on observe une densification de la phase du xénon quand le potentiel chimique augmente. Cette croissance dépend fortement de la température, passant d'une forme quasi-monotone à haute température à une forme beaucoup plus abrupte quand la température diminue, signature de



l'existence d'une transition de phase dans ce dernier cas. Ainsi, on constate effectivement à 300 K une augmentation brutale de la densité pour une variation infinitésimale du potentiel chimique autour du potentiel critique ( $\mu = -0,4\text{eV}$ ), signature d'une transition du premier ordre depuis une phase diluée vers une phase condensée. Notons que notre simulation ne peut pas rendre compte de la coexistence des deux phases, état d'équilibre thermodynamique à la transition, mais seulement du passage d'un état à l'autre. Le potentiel critique lui-même évolue avec la température, et se déplace vers les potentiels décroissants lorsque la température augmente, tandis que la transition devient moins abrupte. Enfin, le seuil de saturation en densité augmente avec la température, de façon opposée à ce qu'aurait pu laisser prévoir un raisonnement trop simple basé sur le seul effet de dilatation thermique.

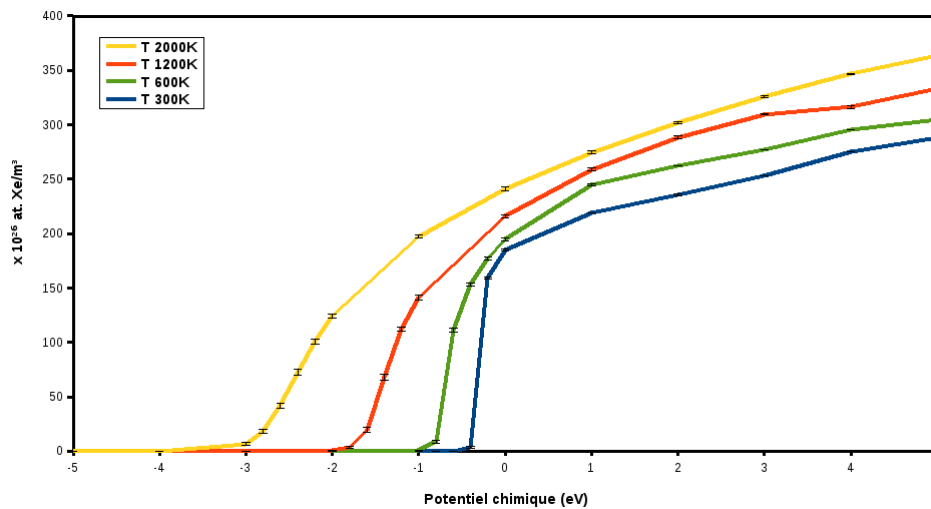


Figure IV.2 – Simulation GCMC : densité de xénon en fonction du potentiel chimique. Isothermes d'incorporation du xénon dans une boîte vide à différentes températures.

#### IV.1.1.2 Structuration du xénon

Afin de préciser cette description qualitative d'une transition de phase de type diluée/dense, nous avons caractérisé les différentes microstructures obtenues. Aux différentes températures, la structuration du xénon est très comparable, de sorte que nous nous limitons ici à la présentation des résultats obtenus à 600 K. La figure IV.3 illustre les structures adoptées par le xénon à cette température de part et d'autre de la transition (à  $-1,8$  eV et  $1$  eV). On observe bien une phase très diluée à faible potentiel chimique et au contraire une phase dense, qui de plus semble présenter un ordre cristallin, à haut potentiel chimique.

Afin de préciser la nature de cet ordre cristallin apparent, nous avons tracé la fonction de distribution radiale des distances dans la phase condensée (figure IV.4). Cette fonction radiale présente des pics larges, qui s'affinent quand le potentiel chimique augmente, et dont les positions correspondent aux différentes sphères de voisins. Les nombres de voisins correspondants à chaque distance s'obtiennent en intégrant les différents pics. La figure IV.5 présente le cumul de ces nombres de voisins en fonction de la distance. Là encore, on peut identifier des plateaux

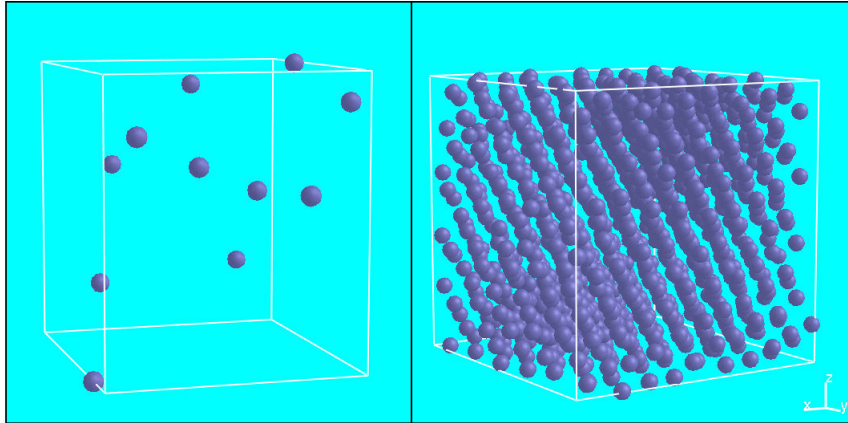


Figure IV.3 – Structure adoptée par les atomes de Xe dans une boîte vide à 600 K pour un potentiel de -1,8 eV (à gauche) et 1 eV (à droite).

plus ou moins diffus, qui se précisent aux forts potentiels chimiques. L'analyse de ces deux figures permet donc d'identifier une première couche de voisins d'environ 12 atomes entre 3 et 4 Å, ce qui semble indiquer une structuration de type CFC plutôt que CC pour laquelle on attendrait 8 voisins. Toutefois, une structure CFC devrait conduire à l'apparition d'un second pic de 6 voisins entre 4,5 et 6,5 Å, or ce pic n'est pas observé. L'analyse de la fonction cumulée est plus ambiguë dans la mesure où elle révèle un plateau de proches voisins situé entre 12 et 14, ce qui peut indiquer soit une structure de type amorphe soit la coexistence de deux phases CFC et CC.

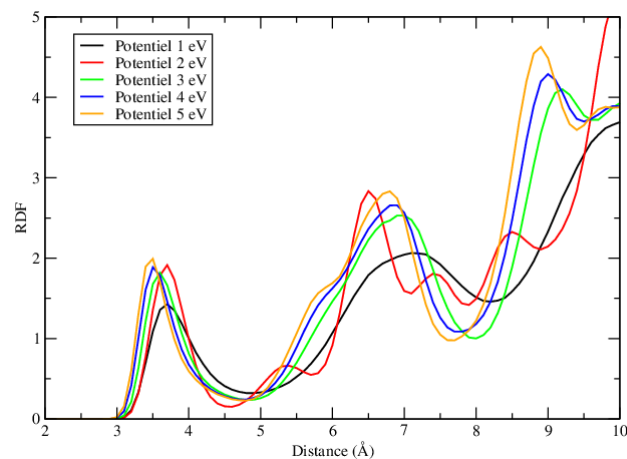


Figure IV.4 – Distribution radiale du xénon incorporé dans une boîte vide à 600K pour différents potentiels chimiques.

Afin de trancher, il faut passer de cette analyse moyenne à celle des distributions de distances locales (par site). Le résultat est porté sur la figure IV.6 au potentiel chimique  $\mu = 1$  (microstructure de la figure IV.3), dans laquelle les couleurs indiquent la nature cristallographique de chaque environnement local. Comme on peut le voir, la structure obtenue est essentiellement compacte (17% de sites CFC et 20% HCP), avec toutefois quelques domaines CC (7%), et d'autres (55%) plus difficilement identifiable. Afin de voir si cette structure évoluait avec sa densité,

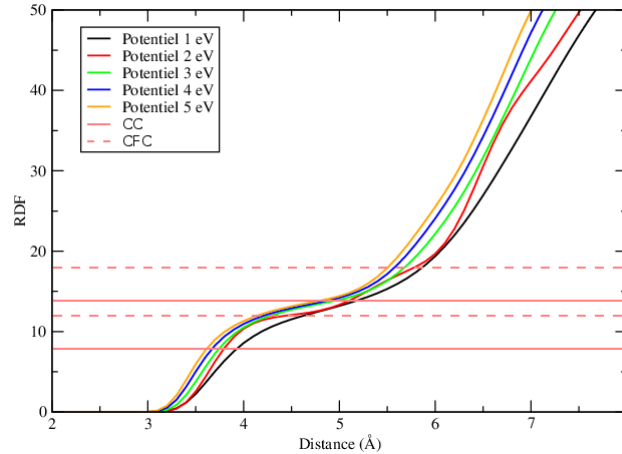


Figure IV.5 – Distribution radiale intégrée du xénon incorporé dans une boîte vide à 600K pour différents potentiels chimiques. Les traits horizontaux représentent le nombre d'atome attendu si la structuration est CC (trait plein) ou CFC (trait hachuré).

nous avons effectué la même analyse pour le système obtenu à la même température pour  $\mu = 3eV$ ). On peut voir sur la même figure IV.6 que cette densification se traduit en fait par un renversement des proportions CFC-HCP/CC puisqu'on obtient maintenant 48% de CC pour 10% de CFC et 3% de HCP. Nos résultats indiquent donc que la phase condensée du xénon est construite en faisant co-exister phases CFC (HCP) et CC, ce qui est cohérent avec les résultats de la littérature [107; 105] et le diagramme de phases de la figure IV.1. L'observation d'une telle transition CC  $\rightarrow$  CFC quand la densité augmente peut sembler étonnante, mais il faut garder à l'esprit que nos conditions de simulations (boîte à volume fixé) ne nous permettent pas de rendre compte de façon exacte d'une véritable coexistence. Les proportions que nous observons dépendent significativement de la taille du système. Nous reviendrons sur ce point dans la section suivante.

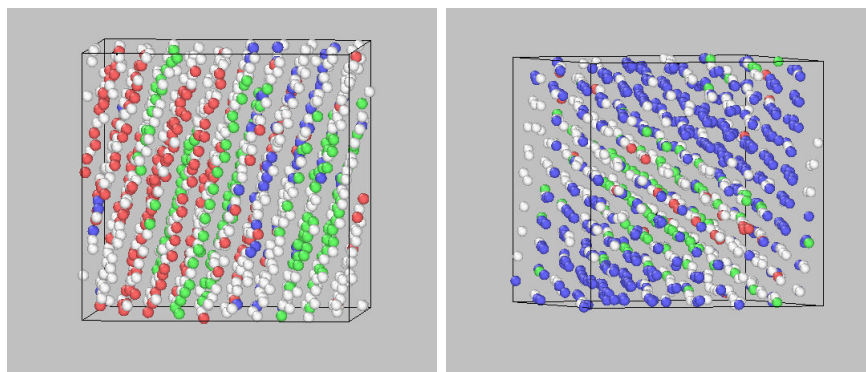


Figure IV.6 – Nature cristallographique des sites de xénon incorporés dans une boîte vide à 600K pour  $\mu = 1eV$  et  $\mu = 3eV$  : CC en bleu, HCP en rouge, CFC en vert, pas de structure en blanc.

## IV.1.2 Structuration du xénon à partir d'un germe CFC ou CC

Au vu des résultats obtenus sur la structuration du xénon, il est difficile de conclure quant à une réelle coexistence thermodynamique entre les différentes structures, voir à la prévalence de l'une sur l'autre, dans la mesure où nous travaillons avec des boîtes de taille finie, dont les dimensions ne sont pas forcément commensurables avec les structures d'équilibre CFC ou CC. Afin de nous affranchir de cette contrainte technique, nous choisissons ici de travailler à partir de deux systèmes pré-structurés, constitués de boîtes de taille différente, construite chacune pour accommoder au mieux la phase CFC et la phase CC, toutes deux au paramètre de réseau à l'équilibre à 0K. Ces paramètres correspondent donc aux minima d'énergie calculés à 0K par l'intermédiaire du potentiel xénon-xénon adopté dans nos simulations et représenté pour chacune des deux structures en fonction de la distance de premiers voisins sur la Figure IV.7.

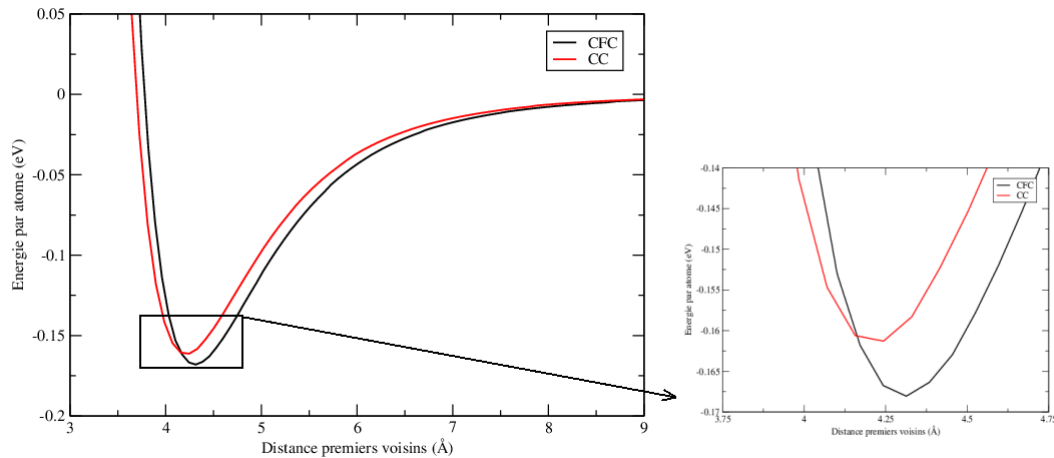


Figure IV.7 – Évolution de l'énergie des systèmes xénon CC et CFC parfaits, en fonction de la distance de premiers voisins.

On peut remarquer que la distance d'équilibre est légèrement plus grande dans la structure CFC et que cette dernière est trouvée très légèrement plus stable de  $\Delta E_{CC-CFC} = 6,77 \times 10^{-3} eV$ , cette différence étant si faible que toute variation de paramètre extérieur (tels que P ou T) est à même de privilégier l'une ou l'autre des deux structures. Par ailleurs, nous trouvons un paramètre de maille de 6,1 Å pour le CFC en accord avec la littérature [108] (6,13 Å) et 4,9 Å pour le CC. La taille des boîtes de simulation a été fixée afin qu'elles permettent d'obtenir des densités presque identiques pour les deux structures à 0K. Ainsi, les systèmes initiaux choisis sont : un CFC parfait de dimensions 5x5x5 avec un paramètre de maille de 6,1 Å donnant une densité de  $1,76 \times 10^{28} at./m^3$  et un CC parfait de dimension 6x6x6 avec un paramètre de maille de 4,9 Å entraînant une densité de  $1,70 \times 10^{28} at./m^3$ .

Dans le cas du remplissage d'une boîte vide, d'après les isothermes représentés sur la Figure IV.2, cette densité  $\rho_q$  correspond aux densités d'équilibre obtenues pour un potentiel chimique dit d'équilibre  $\mu_{eq}(T)$  avec  $\mu_{eq}(300K) = -0,10 eV$ ,

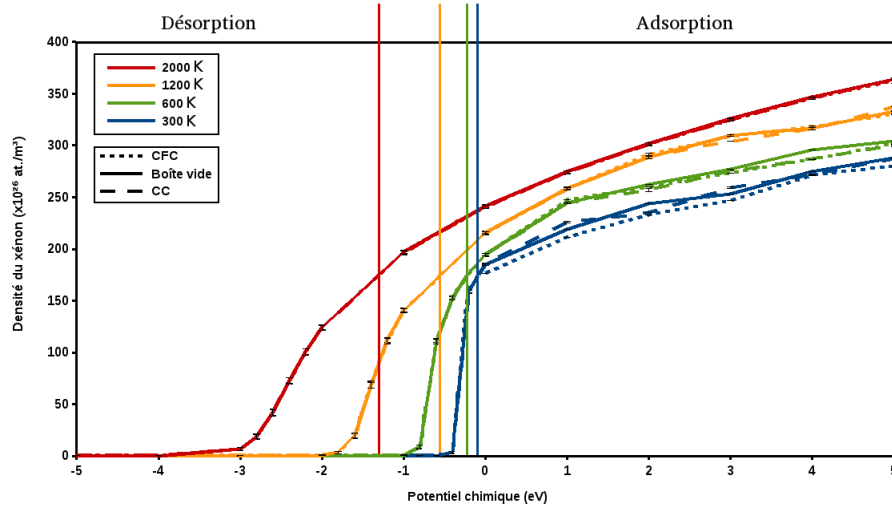


Figure IV.8 – Simulation GCMC : Densité de xénon en fonction du potentiel chimique. Isothermes d'adsorption/désorption pour différentes températures (300K, 600K, 1200K et 2000K) des systèmes  $S_{CC}^0$ ,  $S_{CFC}^0$  et boîte vide. Les traits verticaux correspondent aux densités d'équilibre ( $\rho_q$ ) pour les systèmes initiaux  $S_{CFC}^0$  et  $S_{CC}^0$  et donc aux potentiels d'équilibre  $\mu_{eq}$ .

$\mu_{eq}(600K) = -0,25eV$ ,  $\mu_{eq}(1200K) = -0,55eV$  et  $\mu_{eq}(2000K) = -1,3eV$ . Dans la suite de ce manuscrit, nous appelons les systèmes générés à partir de ces "germes" aux conditions initiales, respectivement :  $S_{CFC}^0$  et  $S_{CC}^0$ .

Nous avons donc réalisé à nouveau l'étude des isothermes d'incorporation/désorption du xénon dans les mêmes conditions de température que précédemment mais cette fois ci en utilisant comme conditions initiales les deux germes  $S_{CFC}^0$  et  $S_{CC}^0$  précédemment définis. En effet, pour chaque température, les simulations réalisées avec des potentiels inférieurs aux potentiels  $\mu_{eq}(T)$  précédemment définis correspondent à de la désorption, alors que celles réalisées au delà de ces potentiels, correspondent à de l'adsorption. Ces isothermes issus des germes  $S_{CFC}^0$ ,  $S_{CC}^0$  sont comparées aux isothermes obtenues par incorporation dans une boîte vide sur la Figure IV.8. Le premier commentaire qu'appellent ces figures est que, malgré la différence de structure entre les configurations de départ, les trois isothermes se superposent. On ne voit donc aucune signature sur l'allure des isothermes d'un effet de la structure initiale. On peut malgré tout se demander si cette superposition des isothermes provient d'une identité de l'ensemble des microstructures d'équilibre associées, issues de la relaxation des trois structures proposées, ou si des microstructures différentes peuvent conduire à une même densité pour un potentiel chimique donné.

Afin de répondre à cette question, nous traçons sur la Figure IV.9 les "RDF" des systèmes générés à partir de  $S_{CC}^0$ ,  $S_{CFC}^0$  pour les potentiels 0 et 5 eV, ainsi que leur évolution avec la température. A  $\mu = 0eV$ , on peut remarquer que pour  $T > 300K$ , les RDF sont similaires, et ne présentent pas de pics clairement attribuables à une structure ou une autre (pas de pics de seconds voisins caractéristiques du CFC ou du CC). La RDF est typique d'une structure désordonnée, avec un seul pic de premiers voisins bien identifié, qui est indépendant de la structure initiale, et

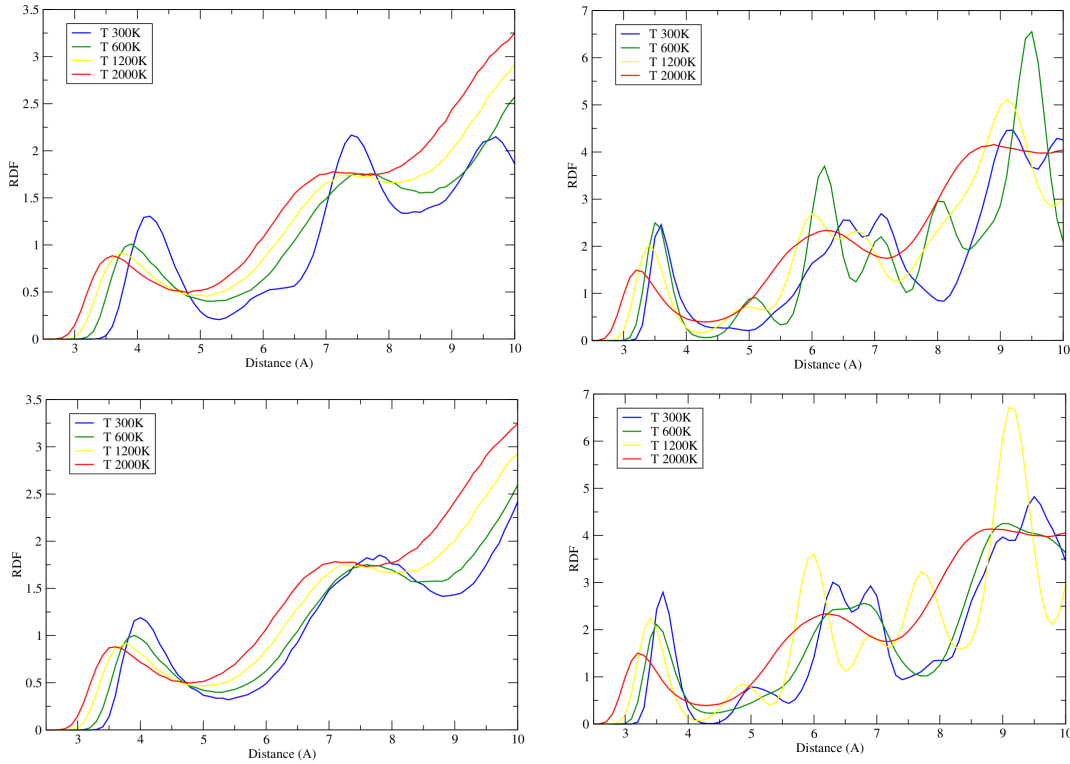


Figure IV.9 – RDF à 300K (en bleu), 600K (en vert), 1200K (en jaune) et 2000K (en rouge) des systèmes  $S_{CFC}^0$  (en haut) et  $S_{CC}^0$  (en bas) à 0 eV (à gauche) et 5 eV (à droite).

qui se décale vers les courtes distances quand la température augmente, en accord avec la densification de la structure. La RDF à 300K présente un comportement différent puisqu'elle reste structurée de type CFC (pic de second voisin) à partir du germe  $S_{CFC}^0$  alors qu'elle est déstructurée à partir du germe  $S_{CC}^0$ , et de ce point de vue plus semblable aux courbes de haute température. On peut se demander s'il s'agit là d'une possible métastabilité de structures, ou de problèmes liés à une convergence insuffisante des simulations GCMC.

Cette question se pose encore plus dans l'analyse des RDF à  $\mu = 5eV$ , c'est-à-dire pour une structure deux fois plus dense qu'à  $\mu = 0eV$ . En effet, même si les courbes sont clairement plus structurées qu'à  $\mu = 0eV$ , et plaident dans l'ensemble pour une structuration CFC (pic de second voisin) du moins en dessous de 1200 K, en cohérence avec le diagramme de phase théorique illustré dans la figure IV.1, un certain nombre d'observations (disparition du pic de second voisin à 300K pour la structure  $S_{CFC}^0$ , à 600K pour la structure  $S_{CC}^0$ ) semblent indiquer que des problèmes de convergence se posent.

Pour tenter d'éclaircir ce point et de mieux analyser la convergence de nos simulations, nous portons dans la Figure IV.10 l'évolution de la densité du système au cours de la relaxation, en fonction du nombre de pas acceptés, pour deux valeurs du potentiel chimique ( $\mu = 0eV$ ,  $\mu = 5eV$ ), la valeur d'équilibre étant estimée par la valeur correspondant à l'asymptote de ces courbes. Si l'on regarde de plus près le comportement de la densité sur les plateaux de ces courbes, on peut voir que, à  $\mu = 0eV$ , ces courbes fluctuent bien autour de la valeur dite d'équilibre, pour les deux germes, pour  $T > 300K$ , ce qui indique un taux de retraits/ajouts d'atomes cohérent avec un équilibre effectivement atteint par la simulation. Au

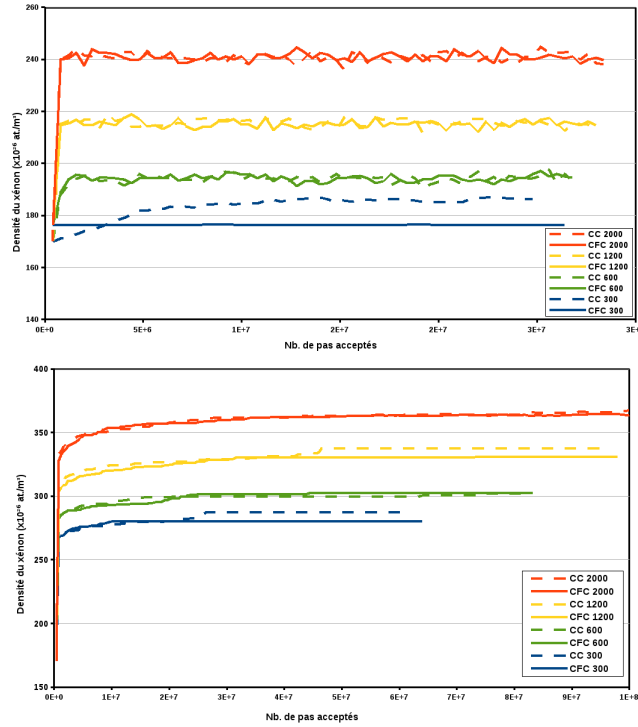


Figure IV.10 – Relaxation de la densité pour différentes températures (300 K en bleu, 600 K en vert, 1200 K en jaune et 2000 K en rouge) des systèmes  $S_{CFC}^0$  (traits pleins),  $S_{CC}^0$  (pointillés) pour deux valeurs du potentiel chimique  $\mu = 0eV$  (Figure du haut) et  $\mu = 5eV$  (Figure du bas).

contraire, à  $T = 300K$ , on remarque que la courbe issue du germe  $S_{CFC}^0$  ne subit aucune fluctuation, ce qui indique que les évènements acceptés sont uniquement des déplacements d'atomes, de sorte que la convergence est imparfaite dans ce cas. À  $\mu = 5eV$ , l'ensemble des courbes ne présente aucune fluctuation autour du plateau, ce qui signifie que dans ce cas, il faut prendre avec précaution la conclusion d'une structuration CFC comprimée de la structure dense.

Ces problèmes de convergence des simulations GCMC sont classiques lorsque l'on s'intéresse à des systèmes très denses, et ont fait l'objet d'une littérature abondante [109; 110; 111; 112], proposant des méthodes de biais pour augmenter l'efficacité des algorithmes de remplissage. On peut cependant noter que ces approches, qui reposent sur la définition d'un volume accessible inférieur à la taille totale du système, demeurent controversées quant aux équilibres thermodynamiques obtenus. Il convient par contre de vérifier que cette absence de convergence Monte-Carlo quant à la microstructuration des systèmes étudiés a un impact limité sur les grandeurs physiques d'intérêt et plus particulièrement sur la pression interne des systèmes. Cette étude sera présentée en détail dans la section V.1.

## IV.2 Adsorption du xénon sur les surfaces d' $UO_2$

Nous procédons à présent à l'adsorption du xénon sur les surfaces d' $UO_2$  (111) et (100) relaxées comme décrit au chapitre précédent. Nous rappelons que ces surfaces sont modélisées par une couche mince d' $UO_2$  entourée de vide et ne contenant pas

de xénon initialement. Durant le remplissage, les surfaces d'UO<sub>2</sub> sont maintenues rigides. Seuls les atomes de xénon sont susceptibles de bouger et de s'incorporer partout dans le système (dans le volume UO<sub>2</sub> ou dans l'espace vide). Une fois l'équilibre thermodynamique atteint, la totalité du système (surfaces d'UO<sub>2</sub> et xénon) est relaxée par dynamique moléculaire avant de tenter à nouveau d'y introduire ou retirer du xénon. Cette dernière étape ne conduit en aucun cas à une modification de la densité de xénon, ce qui confirme que le système est bien à l'équilibre thermodynamique et permet de valider l'hypothèse de couche rigide.

### IV.2.1 Surface d'UO<sub>2</sub> (111)

Les isothermes d'adsorption du xénon dans ce système sont étudiées pour les mêmes gammes de température (300 à 2000 K) et de potentiel chimique (-5, 5 eV) que celles utilisées dans le cas de la boîte vide (cf. section IV.1).

**Effets de température** Nous pouvons observer sur la figure IV.11 un comportement global d'adsorption totalement similaire à celui observé dans une boîte vide présenté précédemment qui se manifeste par :

- l'augmentation de la densité du xénon (à une température donnée) en fonction du potentiel chimique ;
- la présence d'un potentiel critique pour lequel une phase condensée et une phase diluée coexistent, ce potentiel diminuant quand la température augmente ;
- l'amollissement de la transition de phase qui devient de moins en moins abrupte avec l'augmentation de la température ;
- l'augmentation du seuil de saturation du xénon en fonction de la température.

**Analyse structurale** Nous avons procédé à l'analyse structurale détaillée du système obtenu à la température de 300 K. On retrouve à cette température une transition de phase d'une phase diluée vers une phase dense comme illustré sur la figure IV.12.

Sur la figure IV.13 qui illustre la configuration obtenue avec un potentiel de 2 eV, nous remarquons que les atomes de xénon forment des plans parallèles au plan (111). Cette structuration en plan est cohérente avec les résultats des travaux de Geng *et al.* [31]. Une analyse de la configuration obtenue semble indiquer que les plans de xénon proches de la couche du bas et de la couche du haut sont similaires à une rotation près. Les plans médians quant à eux apparaissent beaucoup plus désordonnés. Cette observation est confirmée par l'analyse de la distribution des atomes en fonction de leur position suivant l'axe  $z$ . En effet, nous observons une succession de plans parallèles au plan (111), distants de 2,9 à 3,3 Å les uns des autres. Plus précisément, on peut voir sur le profil de distances interplans correspondant porté sur la figure IV.14 que cette distance vaut 2,95 Å dans le cœur de la couche de Xe ordonnée, et qu'elle est dilatée jusqu'à 3,23 Å entre les cinq premiers plans à l'interface avec la matrice d'UO<sub>2</sub> (3,28 Å pour la distance interplan UO-Xe) d'une part, et de façon intermédiaire jusqu'à 3,10 Å dans la couche médiane correspondant à la faute d'empilement d'autre part.



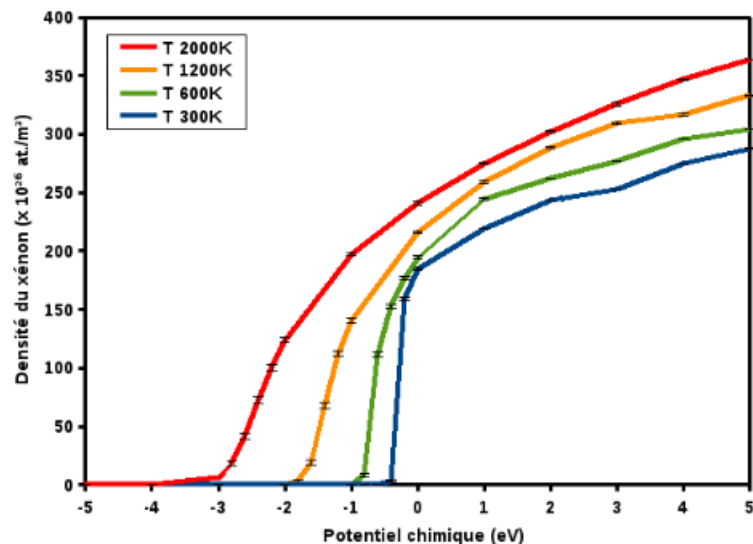


Figure IV.11 – Simulation GCMC : Densité de xénon en fonction du potentiel chimique. Isothermes d'adsorption du xénon sur une couche mince (111) à 300, 600, 1200 et 2000 K.

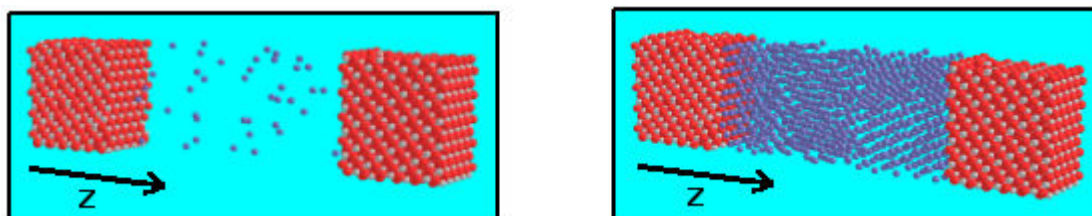


Figure IV.12 – Condensation du xénon confiné entre deux couches minces (111) à 300K pour un potentiel chimique de -3 eV (à gauche) et 3 eV (à droite). Les atomes d'oxygène en rouge, d'uranium en gris et de xénon en violet.

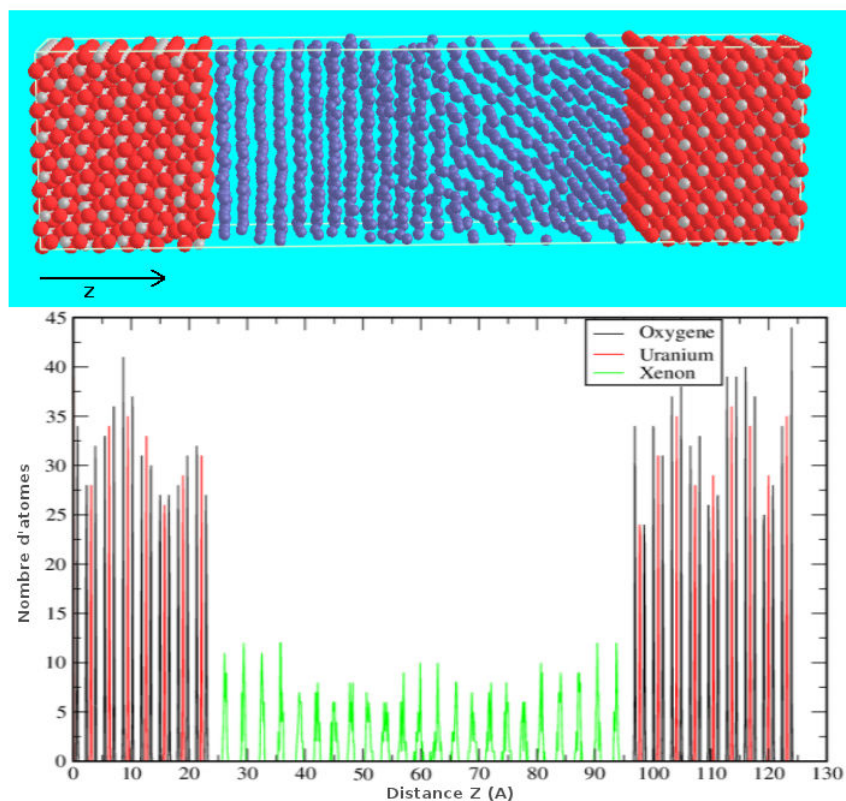


Figure IV.13 – Surface (111) : structuration (en haut) : les atomes d'oxygène en rouge, d'uranium en gris et de xénon en violet et distribution en fonction de z (en bas) des atomes de xénon à 300K, pour un potentiel chimique de 2 eV.

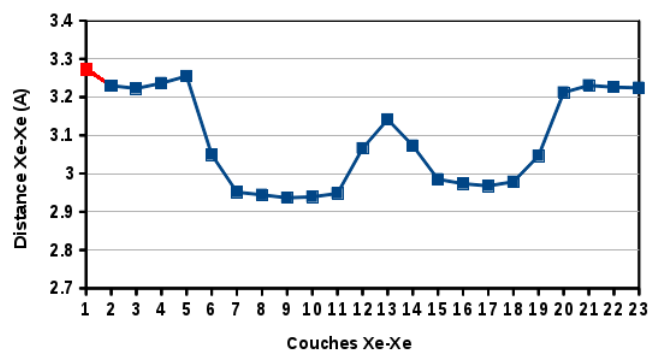


Figure IV.14 – Surface (111) : distances entre les plans de xénon (en bleu) et entre le plan de xénon d'interface et la couche externe de O (en rouge) à 300K, pour un potentiel chimique de 2 eV.

La formation des plans atomiques de xénon dépend directement de la densité du xénon dans le système. Pour les faibles densités aucune formation des plans n'a été remarquée. Pour les potentiels chimiques supérieurs au potentiel seuil de transition, la formation des plans commence près de la surface d'UO<sub>2</sub>, puis s'étend jusqu'au milieu du système avec l'augmentation du potentiel chimique et donc de la densité du xénon. La zone médiane désordonnée est ainsi la signature d'une faute d'empilement consécutive à la jonction des deux domaines issus des deux surfaces et qui diffèrent d'une rotation.

Une analyse plus poussée montre que, quand la densité du xénon le permet, les plans de xénon ont exactement le même nombre d'atomes que les plans d'uranium et d'oxygène. Du point de vue de la structuration, les atomes de xénon appartenant à ces plans prennent exactement les mêmes positions que les atomes d'uranium ou d'oxygène voisins (cf. Figure IV.15), indiquant ainsi une pseudomorphie entre les plans d'UO<sub>2</sub> et ceux du xénon adsorbé, qui forment donc un plan hexagonal (111). La même pseudomorphie a été observée à 300 K pour un potentiel chimique compris entre 2 et 4 eV, à 600 K pour un potentiel chimique compris entre 1 et 4 eV et à 1200 K pour un potentiel chimique de 2 eV. Ces conditions correspondent à des densités de xénon comprises entre  $247,7 \times 10^{26}$  et  $298,3 \times 10^{26}$  at./m<sup>3</sup>. Dans ces cas, la distance latérale moyenne entre les premiers plus proches voisins du xénon  $d_{Xe-Xe} = 3,81 \text{ \AA}$  est très proche de celle de l'uranium  $d_{U-U}$  et de l'oxygène  $d_{O-O}$  d'un même plan (3,81 Å). Cette valeur est inférieure à la distance entre les premiers plus proches voisins du xénon dans le cas des systèmes  $S_{CF}^0$  et  $S_{CC}^0$  à l'équilibre à 0 K, qui est de 4,3 et 4,24 Å respectivement. Le xénon est donc comprimé latéralement, mais moins que dans la direction perpendiculaire à la surface ( $d_{Xe-Xe} = 3,71 \text{ \AA}$ ). On observe donc une tétragonalisation de la structure du xénon qui tend à la comprimer encore plus. Cette contraction résulte d'une part de cette pseudomorphie et d'autre part de la densité élevée du xénon à ce potentiel chimique qui est de 60 % plus élevée que la densité d'équilibre  $\rho_q$ .

La pseudomorphie observée peut être vue comme la signature d'interactions latérales effectives (puisqu' médiées par le substrat) entre atomes de xénon, beaucoup plus faibles que les interactions de ce dernier avec les atomes du substrat d'UO<sub>2</sub>. Cet effet dépend bien évidemment du potentiel chimique, puisque l'augmentation de densité consécutive à celle de ce potentiel conduit à l'incorporation d'atomes de xénon à la fois dans et entre les plans décrits précédemment, ce qui en perturbe fortement l'ordonnancement. En revanche, aucun impact de la présence du xénon sur la structure de la surface (111) d'UO<sub>2</sub> n'a été observé.

## IV.2.2 Surface d'UO<sub>2</sub> (100) relaxée

Les isothermes d'adsorption du xénon sur une surface d'UO<sub>2</sub> (100) ont été calculées dans les mêmes gammes de température (300 à 2000 K) et de potentiel chimique (-5 ; 5 eV) que pour la surface d'UO<sub>2</sub> (111) d'une part et la boîte vide d'autre part.

**Effets de température** Les isothermes d'adsorption du xénon sur la surface d'UO<sub>2</sub> (100) présentés sur la figure IV.16 sont identiques à ceux trouvés dans le cas de la boîte vide et la surface d'UO<sub>2</sub> (111) présentés précédemment (cf. sections

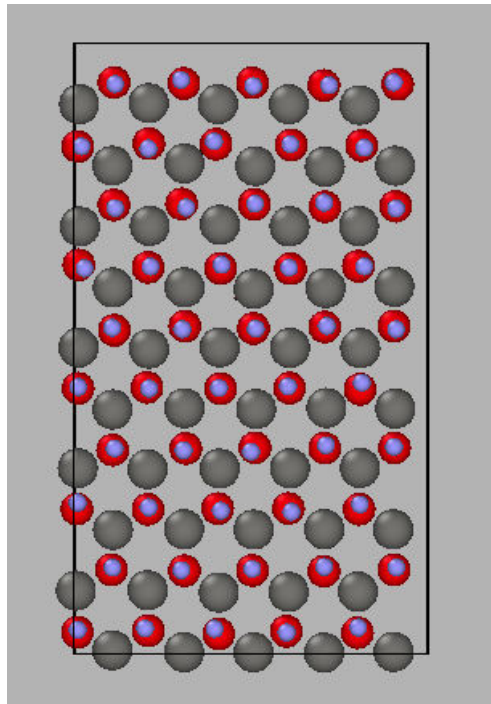


Figure IV.15 – Structuration des plans de xénon identique à celle des plans d'oxygène et d'uranium voisins, obtenue après adsorption sur une surface (111), à 300K et  $\mu = 4\text{eV}$ . Les atomes d'oxygène en rouge, les atomes d'uranium en gris et les atomes de xénon en violet.

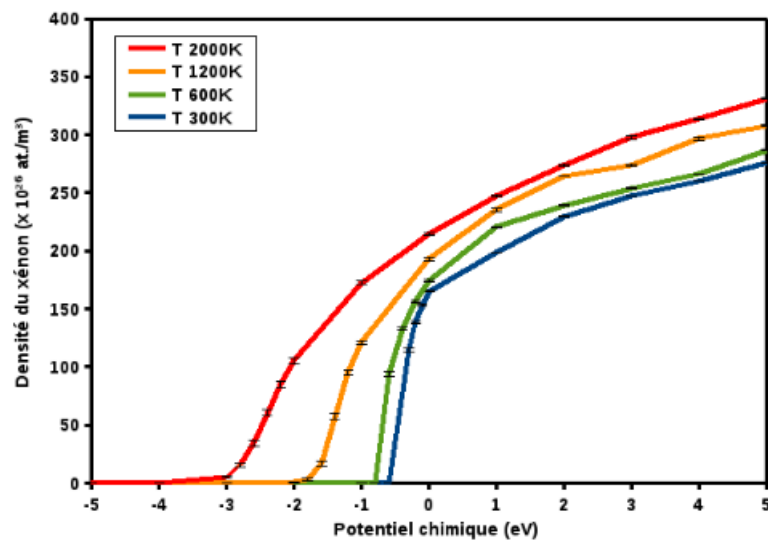


Figure IV.16 – Simulation GCMC : densité de xénon en fonction du potentiel chimique. Isothermes d'adsorption du xénon sur une couche mince (100) à 300, 600, 1200 et 2000 K.

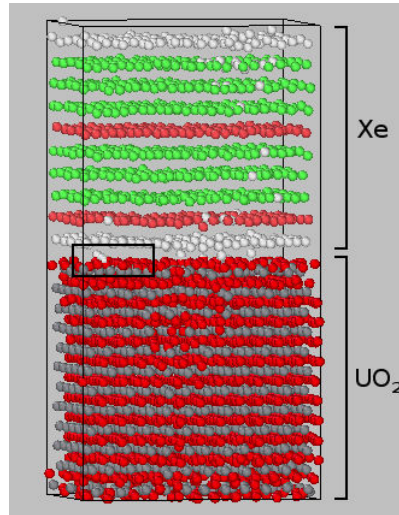


Figure IV.17 – Structuration d’atome de xénon sur une couche mince (100) à 300 K pour un potentiel chimique de 4 eV. Dans la partie  $\text{UO}_2$ , les atomes d’oxygène sont en rouge et les atomes d’uranium en gris. Dans la partie xénon, les atomes en vert et en rouge ont respectivement une structure CFC et HCP, les atomes en blanc n’ont aucune structuration.

IV.1 et IV.2.1). Nous pouvons donc tirer les mêmes conclusions en ce qui concerne l’augmentation de la densité du xénon (à une température donnée) en fonction du potentiel chimique, la présence d’une transition de phase qui devient de moins en moins abrupte en augmentant la température, la diminution du potentiel critique et l’augmentation du nombre d’atomes de xénon adsorbés quand la température croît.

**Analyse structurale** La figure IV.17 illustre la configuration obtenue à une température de 300 K pour un potentiel chimique de 4 eV. Elle montre à nouveau la formation des plans de xénon parallèles à la surface (100). Toutefois, contrairement au cas de la surface d’ $\text{UO}_2$  (111) où la formation de plans réguliers de xénon se déclenche près de la surface puis se propage à l’intérieur du système avec l’augmentation du potentiel chimique, nous remarquons ici que les plans proches de la surface sont plus désordonnés que ceux de l’intérieur du système. Cet effet est une conséquence du désordre de la surface d’ $\text{UO}_2$  (100) déjà présenté dans la section III.2.1, qui ne peut plus assurer de rôle structurant.

Ainsi, quand le potentiel chimique augmente l’épaisseur de xénon bien structuré se développe au centre de la couche au détriment des couches désordonnées près de la surface. Il est important de noter que cette structure ordonnée consiste en un empilement de plans compacts *quasi*-(111) dans lesquels la distance moyenne entre les atomes de xénon est de 3,69 Å (proche des distances courtes déjà observées dans la section IV.2.1). Tout se passe donc comme si le xénon en absence d’une surface structurante comme l’était  $\text{UO}_2$  (111), créait une couche tampon désordonnée lui permettant d’ "oublier" le substrat (100) pour croître de façon ordonnée dans une direction (111). La structure CFC comprimée adoptée par le xénon ne dépend donc pas de l’orientation de la surface d’ $\text{UO}_2$  sur laquelle il est déposé.

Par ailleurs, l’analyse des distances moyennes entre plans, illustrée dans la figure

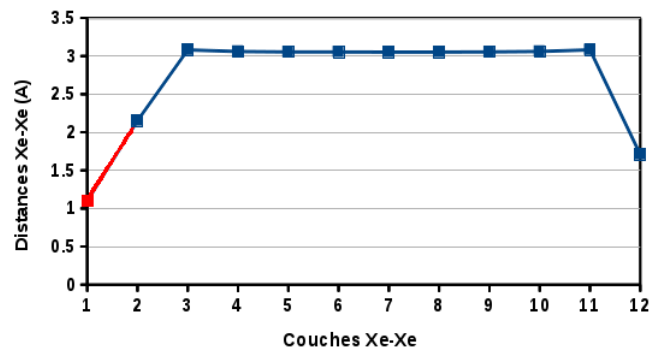


Figure IV.18 – Surface (100) : distances entre les plans de xénon (en bleu) et entre le plan de xénon d'interface et la couche externe de UO (en rouge) à 300K, pour un potentiel chimique de 4 eV.

IV.18, montre une très forte contraction interplan au voisinage de l'interface, avec une distance réduite de moitié entre les deux premiers plans de xénon par rapport à la distance moyenne de 3 Å dans le coeur de la structure, distance encore diminuée d'un facteur 2 entre le plan de xénon d'interface et la couche externe de UO . Une analyse plus précise montre que, en effet, le fort désordre du plan d'oxygène de la surface externe souligné dans la partie III.2.1, permet de créer des trous, pouvant se présenter comme des puits d'attraction pour les atomes de xénon. Ainsi, nous remarquons que quand la densité augmente, quelques atomes de xénon se mettent dans ces infractuosités sur la surface. Ces atomes sont encadrés sur la figure IV.17. Par ailleurs, l'analyse des plans de xénon montre que nous n'obtenons en aucun cas des plans identiques en nombre et / ou en position à ceux de l'oxygène ou de l'uranium de la surface.

Enfin, comme pour la surface (111), la présence du xénon n'affecte pas la structure de la surface d'UO<sub>2</sub>(100).

### IV.3 Comparaison entre boîte vide, surface d'UO<sub>2</sub> (111) et (100)

Afin de déterminer l'effet des surfaces d'UO<sub>2</sub> (111) et (100) sur la densification et la structuration du xénon, nous comparons dans cette partie les résultats obtenus pour chacun de ces systèmes. Nous rappelons que dans la partie IV.1.2 les isothermes d'adsorption/désorption des systèmes  $S_{CFC}^0$  et  $S_{CC}^0$  se superposaient avec les isothermes de remplissage d'une boîte vide. Ainsi, nous avons choisi de comparer les résultats des surfaces avec la boîte vide uniquement. Sur la figure IV.19, nous avons présenté les isothermes d'adsorption du xénon sur une couche mince (111), une couche mince (100) et dans une boîte vide.

D'après cette figure, nous remarquons qu'à une température donnée, dans quasiment toute la gamme de potentiels chimiques ( $\mu < 4eV$ ), le xénon adsorbé sur la surface (111) est légèrement plus dense que celui dans la boîte vide (pour  $\mu > 4eV$  les isothermes se superposent). En revanche, la densité du xénon adsorbé sur la surface (100) est toujours inférieure à celle des deux autres systèmes (surface (111)

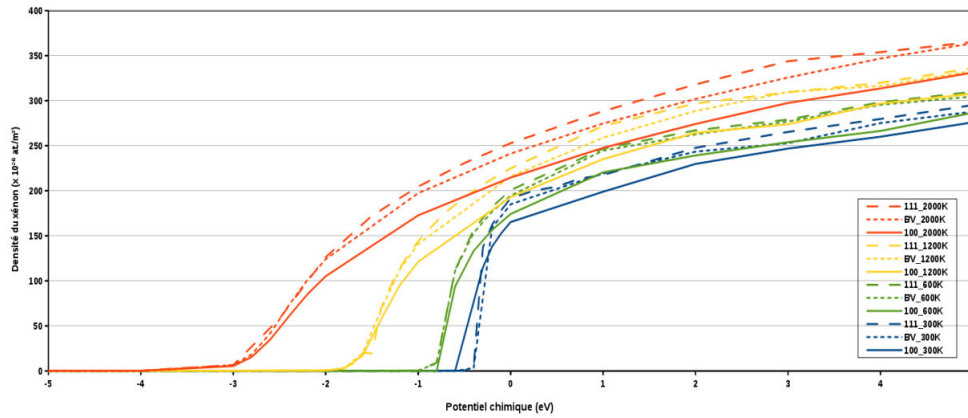


Figure IV.19 – Isothermes d’adsorption du xénon sur une couche mince (111), une couche mince (100) et dans une boîte vide à 300 (bleu), 600 (vert), 1200 (jaune) et 2000 K (rouge).

et boîte vide). L’écart en terme de densité du xénon, entre d’une part la surface d’UO<sub>2</sub> (100) et d’autre part la surface d’UO<sub>2</sub> (111) et la boîte vide devient de plus en plus important quand la température augmente.

Ce résultat peut s’expliquer par le fait que la présence de la surface (111) favorise la structuration du xénon, en particulier à proximité de la surface, ce qui n’est pas le cas pour la surface (100), qui au contraire déstructure la couche.

## IV.4 Conclusion

Durant l’incorporation du xénon dans une boîte vide ou l’adsorption du xénon sur les surfaces d’UO<sub>2</sub> nous avons observé une transition de phase entre une phase diluée et une phase dense. Les isothermes d’adsorption dépendent de la température du système et du potentiel chimique du xénon. Dans le cas des systèmes xénon pur, la structure initiale n’a pas d’effet sur ces isothermes.

En ce qui concerne la phase dense du xénon, nous avons montré qu’elle présente une structure complexe, avec coexistence de phases CC et CFC. Il sera donc nécessaire d’étudier l’effet de la structuration sur la grandeur thermodynamique qui nous intéresse le plus : la pression, et ce point sera discuté dans le chapitre suivant.

Dans le cas des surfaces d’UO<sub>2</sub> (111) et (100), la structuration du xénon se manifeste par la formation d’une structure CFC fortement comprimée, qui se développe selon la direction compacte (111) dans les deux cas, à partir d’une interface pseudomorphe dans le cas d’UO<sub>2</sub> (111) et d’une couche tampon d’interface désordonnée dans le cas UO<sub>2</sub> (100).

Par ailleurs, nous avons observé que la présence de la surface d’UO<sub>2</sub> et son orientation ont un impact important sur les isothermes de remplissage. La surface d’UO<sub>2</sub> (111) favorise légèrement la densification des atomes de xénon (en les structurant) par rapport à la boîte vide, jusqu’à un potentiel chimique de 4 eV. Par contre, le

désordre induit par la présence de la surface d' $\text{UO}_2$  (100) sur les plans d'atomes de xénon voisins tend à déstructurer la couche de xénon, effet d'autant plus marqué que la température augmente.

Enfin il est intéressant de noter que la présence de la surface d' $\text{UO}_2$  tend à lever la dégénérescence CC / CFC qui existait dans le cas du xénon pur, quelle que soit l'orientation de la surface. Ceci résulte d'un double effet de la densité dans la couche de xénon adsorbé et, du moins dans le cas de la surface (111) de la pseudomorphie à l'interface



---

# Cinquième partie

## Analyse mécanique

### Sommaire

---

<b>V.1 Pression du xénon pur</b>	<b>90</b>
<b>V.2 Contraintes locales dans l'UO<sub>2</sub></b>	<b>91</b>
V.2.1 Évolution des contraintes près d'une surface (111) . . . . .	91
V.2.2 Évolution des contraintes près d'une surface (100) . . . . .	93
V.2.3 Analyse de la pression . . . . .	94
V.2.4 Effet de la température sur la contrainte à la surface . . . . .	95
<b>V.3 Les contraintes locales dans le système UO<sub>2</sub> + Xe</b>	<b>96</b>
V.3.1 Évolution des contraintes près d'une surface (111) . . . . .	96
V.3.1.1 Matrice UO <sub>2</sub> . . . . .	96
V.3.1.2 Atomes d'oxygène . . . . .	97
V.3.1.3 Atomes d'uranium . . . . .	98
V.3.1.4 Atomes de xénon . . . . .	98
V.3.1.5 Bilan . . . . .	99
V.3.2 Évolution des contraintes près d'une surface (100) . . . . .	100
V.3.2.1 Matrice UO <sub>2</sub> . . . . .	100
V.3.2.2 Atomes d'oxygène . . . . .	101
V.3.2.3 Atomes d'uranium . . . . .	101
V.3.2.4 Atomes de Xénon . . . . .	102
V.3.2.5 Bilan . . . . .	103
<b>V.4 Conclusion</b>	<b>104</b>

---

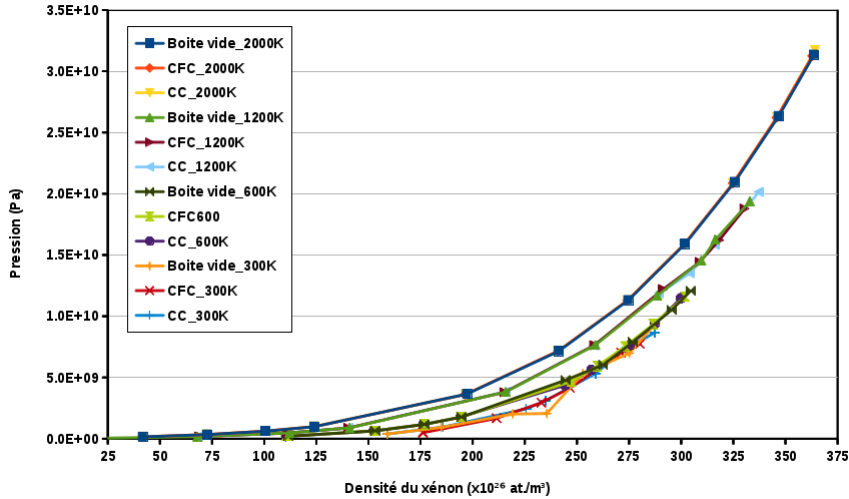


Figure V.1 – Évolution de la pression en fonction de la densité en Xénon pour les systèmes issus des germes  $S_{CC}^0$ ,  $S_{CFC}^0$  et d'une boîte vide, à 300K, 600K, 1200K et 2000K.

Rappelons que l'objectif de cette thèse est de clarifier et caractériser les systèmes  $Xe + UO_2$  et en particulier leur interface, non seulement en ce qui concerne leur propriétés énergétiques et structurales, mais également en ce qui concerne les gradients de contraintes qu'ils présentent. En effet, ces éléments sont des paramètres fondamentaux pour les modèles micromécaniques développés au sein du laboratoire, qui vise à développer des lois de comportement thermomécaniques pour les matrices combustibles nanoporeuse. Cette partie est donc dédiée à l'analyse successive des contraintes dans le xénon pur, la matrice d' $UO_2$  pure et enfin le système complexe : matrice d' $UO_2 + Xe$ .

## V.1 Pression du xénon pur

Nous avons vu dans la section IV.1.2 que nous obtenions par remplissage des systèmes denses de xénon où coexistent les phases CFC et CC. Il est donc nécessaire d'évaluer l'impact de cette structuration, dont la non-résolution est liée à une convergence imparfaite, sur la pression et pour cela de comparer les trois systèmes précédemment étudiés : boîte vide,  $S_{CFC}^0$  et  $S_{CC}^0$ . La Figure V.1 présente l'évolution de la pression en fonction de la densité pour les trois systèmes étudiés. On observe un parfait accord entre les résultats obtenus à partir des différentes configurations initiales : seule la densité et la température ont un impact sur la pression du système, et non pas la structuration initiale de celui-ci. Au vu de ce dernier résultat, la précision et la caractérisation des résultats que nous avons obtenus nous semblent suffisantes, il ne nous a donc pas paru nécessaire de mettre en œuvre des approches alternatives afin d'améliorer la convergence de la détermination des isothermes d'adsorption de xénon.

## V.2 Contraintes locales dans l'UO<sub>2</sub>

Le tenseur de contraintes par atome pour les deux surfaces ((111) et (100)) est calculé en utilisant le programme LAMMPS [113; 53]. Nous avons tout d'abord pu observer que les termes non-diagonaux  $S_{xy}$ ,  $S_{yz}$  et  $S_{xz}$  de ce tenseur sont négligeables devant les termes diagonaux. Seuls ces derniers seront donc présentés et utilisés. En outre, conformément à la symétrie des systèmes étudiés, les composantes  $S_{xx}$  et  $S_{yy}$  sont égales, et seront donc notées  $S_{//}$ , les contraintes suivant l'axe Z (perpendiculaire à la surface) étant notées  $S_{\perp}$ . Dans la suite, ces grandeurs *par atome* sont moyennées par couche atomique. Par ailleurs, nous présentons ici des calculs effectués à la température ambiante ( $T = 300$  K), l'effet de la température sur la contrainte à la surface ( $\Delta S = S_{Surface} - S_{Volume}$ ) étant présenté à la fin de cette partie.

### V.2.1 Évolution des contraintes près d'une surface (111)

Les profils des composantes du tenseur de contraintes  $S_{//}$  et  $S_{\perp}$ , respectivement parallèle et perpendiculaire à la surface (111) sont représentés sur les graphes V.2 et V.3, pour les atomes d'oxygène (à gauche) et ceux d'uranium (à droite). Les contributions coulombienne et d'interaction de paires y sont séparées. On conserve ici la convention de la partie III.1 : on ne représente que la moitié de la couche totale, le comportement de l'autre moitié pouvant être obtenu directement par symétrie.

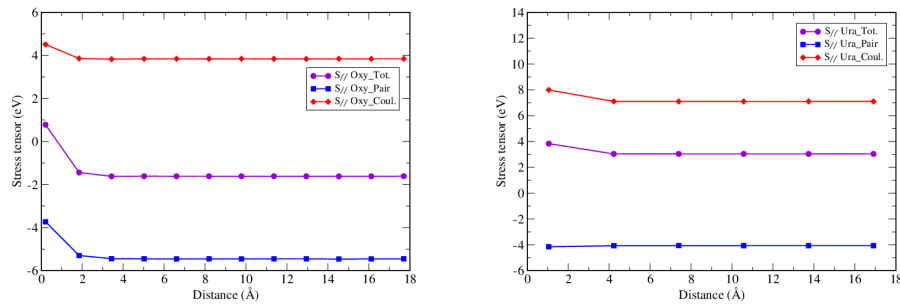


Figure V.2 – Profil de la contrainte  $S_{//}$  parallèle à la surface (111) pour les atomes d'oxygène (à gauche) et d'uranium (à droite), à 300 K. La composante coulombienne est en rouge, celle de l'interaction de paires en bleu et la contrainte totale en violet.

La comparaison de ces profils de contrainte (Fig. V.4 et V.3) est cohérent avec ceux de l'énergie (Fig. III.7) présentés dans la section III.2.2. Elle souligne l'amortissement rapide de la contrainte dans le volume : seule la couche externe de surface (à une distance inférieure à 2Å) est impactée par la contrainte et aura un comportement vraisemblablement différent de celui du volume.

Une seconde observation concerne la contrainte dans le volume, on constate qu'elle est négative pour l'oxygène et positive pour l'uranium, ce qui indique que les atomes d'oxygène sont en compression alors que ceux d'uranium sont en tension. Dans tous les cas, la contribution coulombienne positive favorise un état en tension

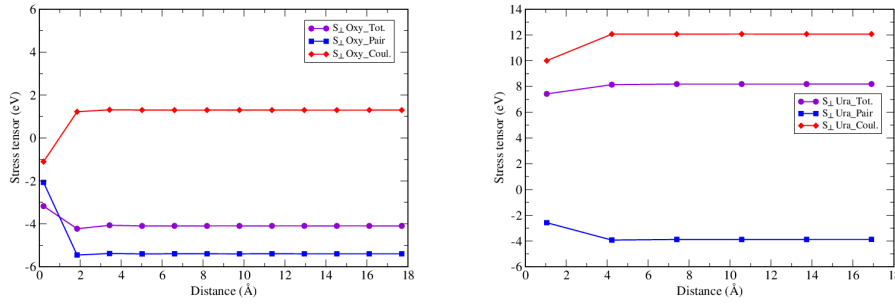


Figure V.3 – Profil de la contrainte  $S_{\perp}$  perpendiculaire à la surface (111) pour les atomes d’oxygène (à gauche) et de l’uranium (à droite), à 300 K. La composante coulombienne est en rouge, celle de l’interaction de paires en bleu et la contrainte totale en violet.

		100		111	
		U	O	U	O
$\Delta S_{//}$ (eV)	Coulombienne	2,1	0,0	0,9	0,7
	Interaction de paire	- 1,1	1,1	- 0,1	1,7
	Totale	1,0	1,1	0,8	2,4
$\Delta S_{\perp}$ (eV)	Coulombienne	- 3,4	- 1,6	-2,1	-2,4
	Interaction de paire	0,1	3,2	1,3	3,3
	Totale	- 3,3	1,6	- 0,8	0,9

Tableau 5 – Variation des composantes de la contrainte à la surface par rapport à celles du volume, après relaxation à 300 K.

alors que celle d’interaction de paires favorise un état en compression.

Les différentes composantes (coulombienne et d’interactions de paires) de la contrainte de surface  $\Delta S$  sont regroupées dans le tableau 5. Ces contraintes, doivent être normalisées par le volume atomique pour avoir une unité de contrainte. Cependant, le volume atomique pour chacun des atomes n’est pas facile à définir. Ainsi nous avons décidé de garder la formulation  $Stress \times Volume$  qui est une grandeur énergétique, elle est donc exprimée en eV.

Pour la composante parallèle totale  $S_{//}$ , on constate une variation positive (tension) de la contrainte au niveau de la surface, d’environ  $+2,4eV$  pour l’oxygène, atome le plus impacté, et  $+0,8eV$  pour l’uranium. La différence entre la surface et le volume se traduit par une contrainte de surface en tension due à la présence de liaisons coupées. Le comportement de la composante perpendiculaire  $S_{\perp}$ , également limitée à la surface externe, est plus complexe que celui de la composante parallèle  $S_{//}$ . A la surface, la contrainte totale  $S_{\perp}$  augmente de  $+0,9eV$  pour les atomes d’oxygène et diminue d’environ  $-0,8eV$  pour l’uranium. Ce comportement non intuitif est dû au fait que les contributions coulombiennes et covalentes évoluent non plus de façon concertées comme pour la contrainte  $S_{//}$  mais de façons opposées ici : la variation de contrainte due à la composante coulombienne est toujours négative, que ce soit pour l’oxygène ou l’uranium. Par contre, la composante interaction de paire elle est toujours positive. Pour les atomes d’oxygène, la variation liée aux interactions de paire domine et la composante totale  $S_{\perp}$  suit son

comportement et devient positive à la surface (état de tension). En revanche, pour les atomes d'uranium, c'est la variation de la composante coulombienne négative qui prédomine. Cela conduit à un changement de signe au niveau de la surface externe. La résultante est un état de compression à la surface.

## V.2.2 Évolution des contraintes près d'une surface (100)

Le même travail est effectué ici pour la surface (100) relaxée. Les profils correspondants sont présentés sur les figures V.4 et V.5, pour les composantes respectivement parallèle et perpendiculaire du tenseur des contraintes.

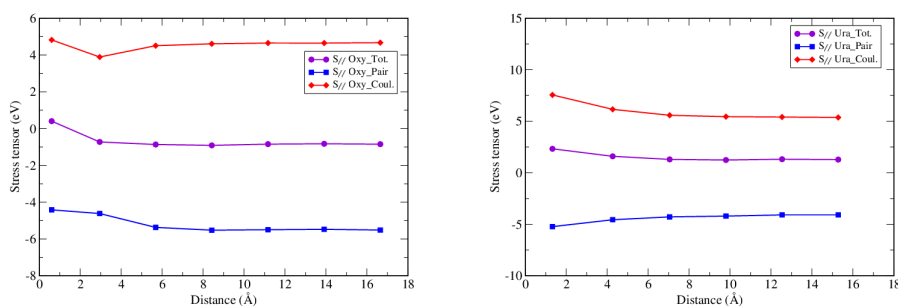


Figure V.4 – Profil de la contrainte  $S_{//}$  parallèle à la surface (100) pour les atomes d'oxygène (à gauche) et de l'uranium (à droite), à 300 K. La composante coulombienne est en rouge, celle de l'interaction de paires en bleu et la contrainte totale en violet.

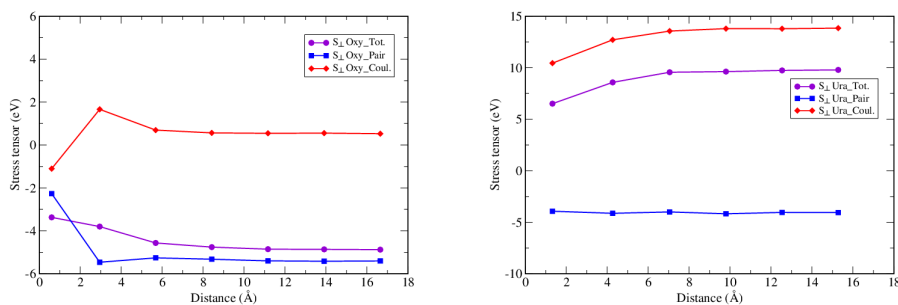


Figure V.5 – Profil de la contrainte  $S_{\perp}$  perpendiculaire à la surface (100) pour les atomes d'oxygène (à gauche) et de l'uranium (à droite), à 300 K. La composante coulombienne est en rouge, celle de l'interaction de paires en bleu et la contrainte totale en violet.

La différence la plus marquée par rapport à la surface (111) précédente est que le profil des contraintes s'amortit plus lentement dans le volume : la couche impactée par la présence de la surface (100) est ici plus épaisse (jusqu'à 6 Å).

Pour les atomes d'oxygène, le profil de contrainte oscille légèrement autour de la valeur obtenue dans le volume, que ce soit pour la contribution coulombienne ou celle d'interaction de paires. Comme pour la surface (111), la variation du terme d'interaction de paire est positif et prépondérant pour les atomes d'oxygènes, que ce soit pour la composante  $S_{//}$  ou la composante  $S_{\perp}$ . La conséquence de ces évolutions complexes est l'augmentation des composantes du tenseur de contraintes,

parallèle et perpendiculaire à la surface : environ  $+1,1eV$  pour la composante totale parallèle et  $+1,6eV$  pour la composante totale perpendiculaire.

Dans le cas des atomes d'uranium, on retrouve le comportement *quasi-monotone* rencontré dans le cas de la surface (111), avec une variation de  $S_{//}$  conduisant à une augmentation de  $+1,0eV$ . Par contre, on a un comportement beaucoup plus marqué pour la composante perpendiculaire essentiellement imputable au terme coulombien, et conduisant à une diminution de  $S_{\perp}$  de  $-3,3eV$ . Dans les deux cas, les variations de contraintes pour l'uranium sont pilotées par la variation de la composante coulombienne prépondérante.

### V.2.3 Analyse de la pression

A partir de la trace du tenseur des contraintes, il est possible de calculer une pression par atome suivant l'équation II.33. La figure V.6 représente le taux de variation de la pression par atome  $\frac{\Delta P}{P_i^{Bulk}}$ , induit par la présence de la surface, avec  $\Delta P_i = P_i^{Surface} - P_i^{Bulk}$ . Les pressions atomiques de référence dans le volume, respectivement pour les atomes d'oxygène et d'uranium sont  $P_O^{Bulk} = 16KPa$  et  $P_U^{Bulk} = -32KPa$ .

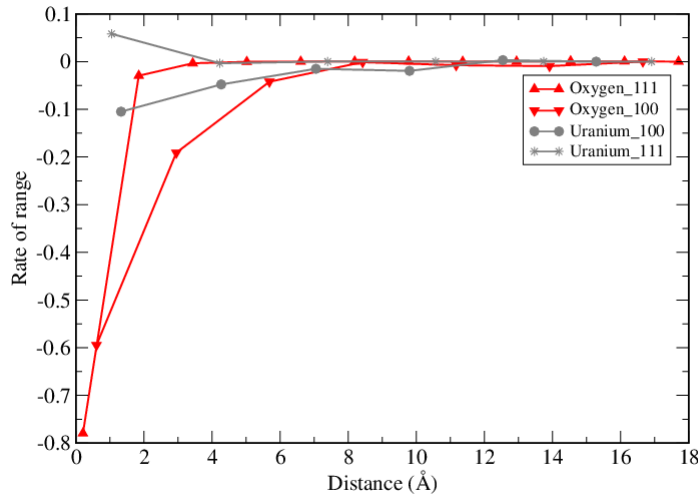


Figure V.6 – Taux de variation de la pression entre les différentes couches et le volume pour les surfaces (111) et (100) : en rouge pour les atomes d'oxygène et en gris pour les atomes d'uranium.

Cette figure V.6 conforte les résultats principaux déjà obtenus. On y retrouve une variation qui s'amortit à partir de seulement deux couches dans le cas de la surface (111), et qui impacte plus de trois couches en présence de la surface (100). L'effet de la surface est plus important sur les atomes d'oxygène que sur les atomes d'uranium, pour les deux surfaces (111) et (100). Si, pour les deux orientations les atomes d'oxygène de surface sont en forte tension, les atomes d'uranium subissent eux une faible tension à proximité de la surface (100) et une faible compression au voisinage de la surface (111). Pour l'uranium, la composante parallèle  $S_{//}$  est

contrebalancée par  $S_{\perp}$  qui est du même ordre de grandeur mais de signe opposé, contrairement à l'oxygène qui a une augmentation de tous les termes diagonaux de son tenseur de contrainte.

## V.2.4 Effet de la température sur la contrainte à la surface

L'ensemble des résultats présentés jusqu'ici a été obtenu à température ambiante ( $T = 300$  K). On peut se demander si les principales conclusions perdurent lorsqu'on augmente la température. Nous illustrons ce point dans le cas de la contrainte de surface, dont l'évolution en température est portée sur la figure V.7 pour la surface (111). Dans le cas de cette surface seul le plan de surface est impacté. La principale observation pour la surface (111) est que seule la composante perpendiculaire de  $\Delta S$  pour l'oxygène varie d'une façon significative avec la température, diminuant de  $2,4\text{eV}$  à la température ambiante jusqu'à  $1,9\text{eV}$  à  $2000$  K. La température diminue donc la contrainte en tension de surface.

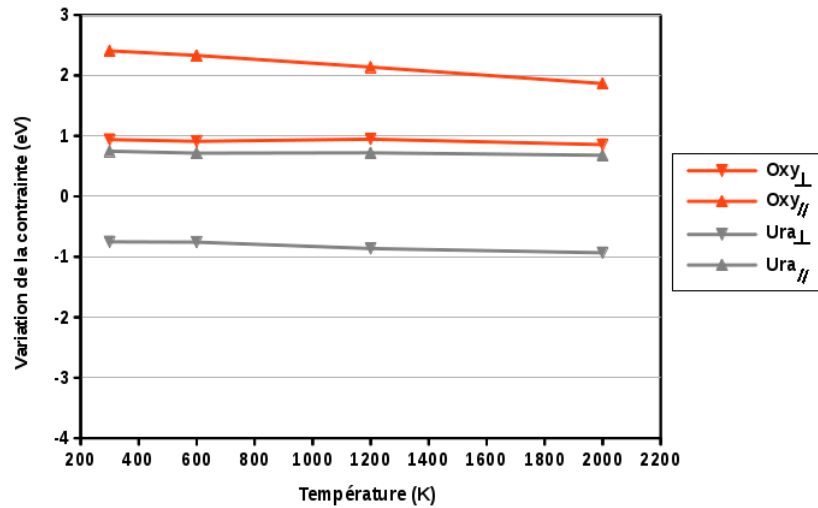


Figure V.7 – Variation de la contrainte de surface en fonction de la température, pour la surface (111) en l'absence du xénon.

Nous traçons sur la figure V.8 l'évolution de la contrainte de surface pour la surface (100). Notons que pour cette surface, le second plan subit lui aussi une "contrainte de surface"  $\Delta S_2$  certes plus faible qu'à la surface  $\Delta S_1$  mais néanmoins significative, comme déjà montré dans la section V.2. Dans la figure V.8 (à gauche), nous traçons la variation de ces deux composantes  $\Delta S_1$  et  $\Delta S_2$ . On observe que les comportements de la contrainte de surface sont plus complexes. Sur le premier plan c'est la composante perpendiculaire pour l'uranium qui varie le plus, d'environ  $1\text{eV}$  entre  $300$  et  $2000$  K, conduisant à une augmentation de la tension avec la température. Sur la seconde couche, c'est la composante perpendiculaire pour l'oxygène qui varie du même ordre de grandeur conduisant à une tension presque aussi importante qu'à la surface à haute température. Pour cette surface, il faut donc plutôt parler de "contrainte de couche épaisse" calculée comme la moyenne  $\Delta S_{\text{couche-épaisse}} = \frac{\Delta S_1 + \Delta S_2}{2}$ , s'étendant sur une profondeur plus importante. C'est cette contrainte moyenne qui est tracée sur la figure V.8 (à droite).

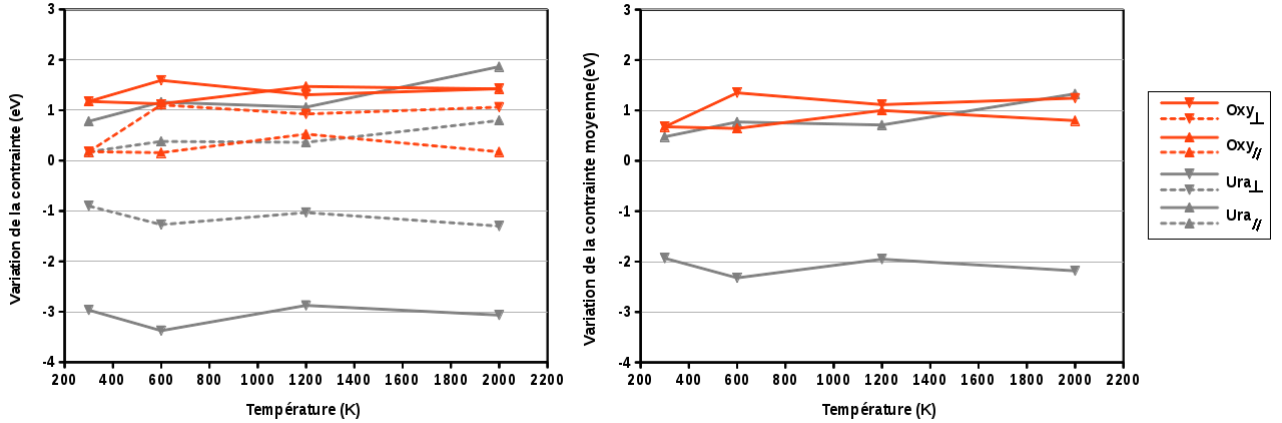


Figure V.8 – Variation de la contrainte de surface en fonction de la température, pour la surface (100) en l'absence du xénon : à gauche, pour le premier (courbes pleines) et le second plan d'atomes (courbes pointillées), à droite la moyenne de ces plans.

### V.3 Les contraintes locales dans le système $\text{UO}_2 + \text{Xe}$

Après l'adsorption du xénon sur les surfaces d' $\text{UO}_2$  (111) et (100) (cf. section IV.2), nous procédons à l'analyse des contraintes à l'intérieur du volume d' $\text{UO}_2$  puis dans la partie xénon du système. Nous rappelons que l'adsorption du xénon sur ces surfaces a été faite à quatre températures (300, 600, 1200 et 2000 K) et sous différents potentiels chimiques allant de -5 à 5 eV. Dans cette partie, seuls les résultats obtenus à température intermédiaire 1200 K seront détaillés, les comportements (similaires) aux autres températures étant similaires. Nous n'illustrerons ici que la variation en température de la contrainte de la surface  $\Delta S$ , afin de la comparer à son évolution en l'absence du xénon. Nous nous intéressons en particulier dans cette section à l'évolution des contraintes avec l'augmentation du potentiel chimique du xénon.

Comme précédemment en absence de xénon, les termes non-diagonaux  $S_{xy}$ ,  $S_{yz}$  et  $S_{xz}$  du tenseur de contrainte sont négligeables devant les termes diagonaux et les composantes  $S_{xx}$  et  $S_{yy}$  du tenseur sont égales. On conserve donc la notation précédente.

#### V.3.1 Évolution des contraintes près d'une surface (111)

##### V.3.1.1 Matrice $\text{UO}_2$

L'évolution des profils des composantes du tenseur de contraintes  $S_{//}$  et  $S_{\perp}$  en fonction du potentiel chimique du xénon et à 1200 K sont tracés sur le graphe V.9, pour les atomes d'oxygène (à gauche) et d'uranium (à droite). Nous comparons l'évolution de ces profils entre les différentes couches d'atomes en allant de "C1", la première couche la plus proche de la surface jusqu'au "Bulk", c'est-à-dire la couche se trouvant au milieu du système et présentant les mêmes comportements qu'une couche de solide parfait infini.

D'après ce graphe nous remarquons que les trois courbes "C2", "C3" et "Bulk"



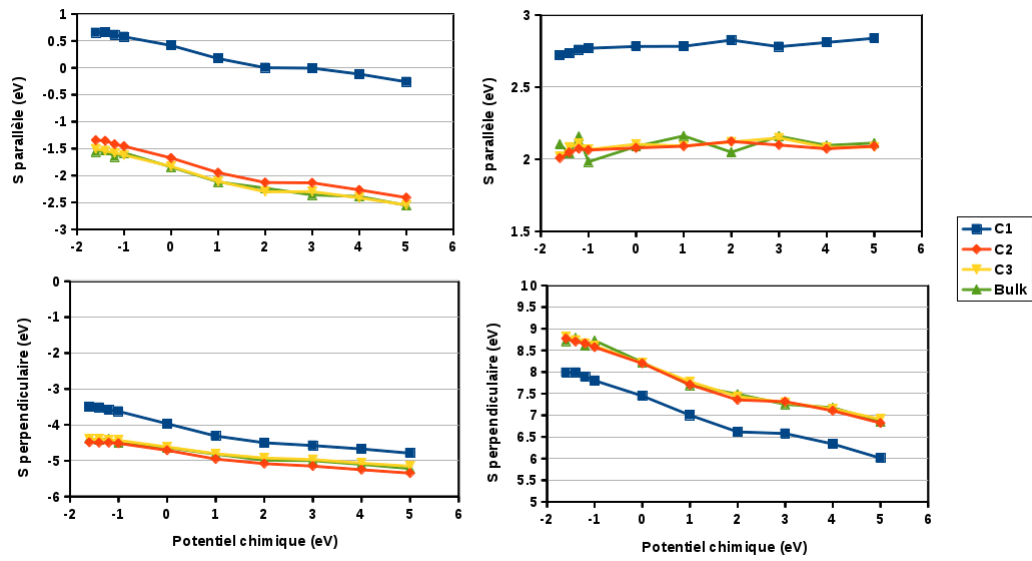


Figure V.9 – Évolution des profils de la contrainte  $S_{//}$  et  $S_{\perp}$ , respectivement parallèle et perpendiculaire à la surface (111) pour les atomes d'oxygène (à gauche) et d'uranium (à droite), en fonction du potentiel chimique du xénon et à 1200 K. Comparaison entre les différentes couches d'atomes.

sont superposées. Ceci confirme que seule la partie externe du premier triplan (premier plan d'oxygène et premier plan d'uranium) est impactée par la présence du xénon. Par ailleurs la différence entre la contrainte dans le plan de surface et celle dans le plan du volume conduit à la mesure de la contrainte de surface en présence du xénon et donc à son évolution avec le potentiel chimique. On observe bien aux plus faibles potentiels chimiques qu'on retrouve la valeur de la contrainte de surface à 1200 K (cf. figure V.7).

### V.3.1.2 Atomes d'oxygène

Pour les atomes d'oxygène, nous remarquons que la contrainte parallèle  $S_{//}$  diminue quasi linéairement avec l'augmentation du potentiel chimique. La diminution de cette composante entre les deux potentiels chimiques extrêmes ( $-1,6$  et  $5eV$ ) est d'environ  $1eV$ . Cette variation est identique pour les différentes couches, ce qui semble indiquer que l'effet de l'augmentation de la densité du système en xénon a un effet homogène sur la contrainte parallèle. L'écart de cette composante de la contrainte entre la surface externe "C1" et celle du volume "Bulk", conduit à une contrainte de surface  $\Delta S_{//} \sim 2,2eV$ , identique à celui de cette même surface en absence de xénon à 1200 K (cf. figure V.7) et est indépendant du potentiel chimique de Xe, donc de sa densité.

La contrainte perpendiculaire  $S_{\perp}$  diminue également quasi linéairement avec l'augmentation du potentiel chimique. Cette diminution est directement imputable à l'augmentation de la densité du xénon sur la surface qui induit une augmentation de la pression exercé sur la surface d' $UO_2$ . Contrairement à  $S_{//}$ , l'écart entre cette composante de la contrainte à la surface externe et celle du volume conduit à une

contrainte de surface  $\Delta S_{\perp}$  qui diminue aussi de  $0,9\text{eV}$  en l'absence de xénon (cf. figure V.7) à  $0,5\text{eV}$  à  $\mu = 5\text{eV}$ . Ainsi, l'effet du xénon est de comprimer les plans d'oxygène.

### V.3.1.3 Atomes d'uranium

Pour les atomes d'uranium, nous remarquons que les profils de la contrainte parallèle  $S_{//}$  dans les différentes couches sont quasi constante avec le potentiel chimique. Ceci est dû au fait que les atomes d'uranium restent quasi-immobiles durant la relaxation de la surface (après adsorption) et qu'ils ressentent peu la présence des atomes de xénon. Cette observation est cohérente avec le fait que la composante parallèle de la contrainte  $\Delta S_{//}$  à la surface reste identique à sa valeur ( $0,8\text{eV}$ ) en l'absence du xénon (cf. figure V.7).

La contrainte  $S_{\perp}$  des atomes d'uranium diminue quant à elle de façon similaire (avec une pente deux fois plus importante) à celle des atomes d'oxygène avec le potentiel chimique (le xénon diminue la contrainte en tension). En ce qui concerne la composante perpendiculaire de la contrainte de surface, elle reste quasiment constant et égale à sa valeur ( $\simeq -0,8\text{eV}$ ) en l'absence de xénon comme l'indique la figure V.7.

### V.3.1.4 Atomes de xénon

Sur la figure V.10 nous traçons l'évolution en fonction du potentiel chimique des profils de contrainte pour les différentes couches d'atomes de xénon,  $S_{//}$  parallèle à la surface (111) (à gauche) et  $S_{\perp}$  perpendiculaire à la surface (111) (à droite). On peut voir que ces deux composantes sont quasi-identiques, ce qui indique une isotropie de l'état de contrainte dans la couche de xénon.

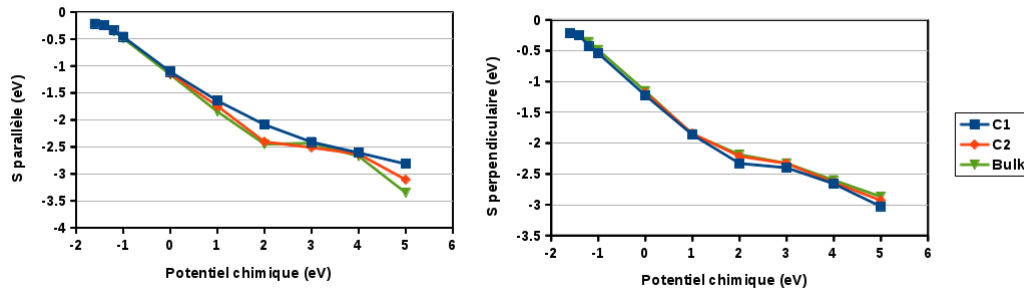


Figure V.10 – Évolution des profils de la contrainte  $S_{//}$  et  $S_{\perp}$ , respectivement parallèle (à gauche) et perpendiculaire (à droite) à la surface (111) pour les atomes de xénon, en fonction de leur potentiel chimique à 1200 K. Comparaison entre les différentes couches d'atomes.

Cette contrainte devient de plus en plus négative quand le potentiel chimique augmente en association avec une plus forte compression. La comparaison entre ces profils pour les différentes couches montre que ces grandeurs sont indépendantes de la distance à la surface d' $\text{UO}_2$  (profils *quasi*-superposés). On peut donc en déduire qu'il n'y a pas lieu de définir dans la couche de xénon une "contrainte de surface" au sens où nous l'avons fait pour le substrat  $\text{UO}_2$ .

Nous traçons sur la figure V.11 les profils de la pression par atome pour le xénon, suivant l'équation II.33. Cette figure appelle un certain nombre de commentaires, on retrouve bien une pression qui augmente avec le potentiel chimique pour aller vers des compressions de plus en plus fortes, pour atteindre des valeurs de l'ordre de  $15\text{GPa}$  aux plus fortes densités. Par ailleurs, on constate que ces profils de pression sont très plats en cohérence avec les profils des contraintes discutés précédemment.

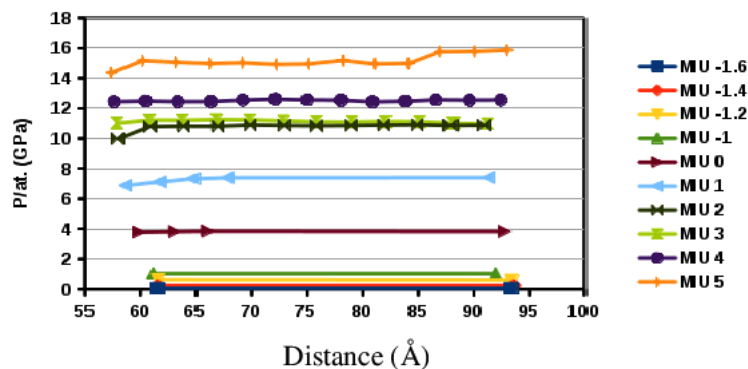


Figure V.11 – Évolution du profil de la pression par atome de xénon, pour la surface (111) d'UO<sub>2</sub>, en fonction du potentiel chimique à 1200 K (l'interface avec la matrice étant à gauche).

### V.3.1.5 Bilan

L'ensemble des résultats obtenus pour le système UO<sub>2</sub> (111) + Xe peut se résumer sous deux aspects différents, selon qu'on s'intéresse à l'ensemble des profils de contraintes le long de la totalité de la couche UO<sub>2</sub> / Xe ou à la seule variation de la contrainte de surface induite par la présence du xénon dans l'UO<sub>2</sub>.

Le premier point est illustré sur la figure V.12 dans laquelle nous traçons la contrainte totale ( $\frac{Tr(S)}{3}$ ) moyenne par "couche effective" par atome perpendiculairement à l'interface UO<sub>2</sub> / Xe, à 1200 K pour un potentiel chimique élevé ( $5eV$ ), comparée à celle obtenue en absence de xénon. La couche effective pour l'orientation (111) réfère dans le substrat d'UO<sub>2</sub> aux triplans OUO et dans la couche de xénon aux plans atomiques parallèles à la surface.

On retrouve sur ce profil que le rôle de l'interface n'est sensible que sur le premier triplan de surface d'UO<sub>2</sub> qui est légèrement moins comprimé que ceux du volume. L'ensemble de la couche se trouve en compression, surtout au potentiel chimique élevé. Cette compression qui résulte de l'effet de la présence du xénon sur une couche d'UO<sub>2</sub> confinée sera utile dans la perspective d'une implémentation de nos résultats dans les codes micromécaniques de l'IRSN. La forte compression exercée dans la couche du xénon au fort potentiel chimique est cohérente avec la discussion menée précédemment sur sa structure CFC comprimée.

En ce qui concerne la contrainte de surface dans l'UO<sub>2</sub>, nous illustrons sur la figure V.13 l'effet de la température sur la dépendance en potentiel chimique de cette grandeur. Tout d'abord, nous vérifions bien ici que nous retrouvons dans tous les cas aux plus faibles potentiels chimiques les valeurs des contraintes de surface précédemment obtenues en l'absence de xénon (cf. figure V.7). En ce qui concerne

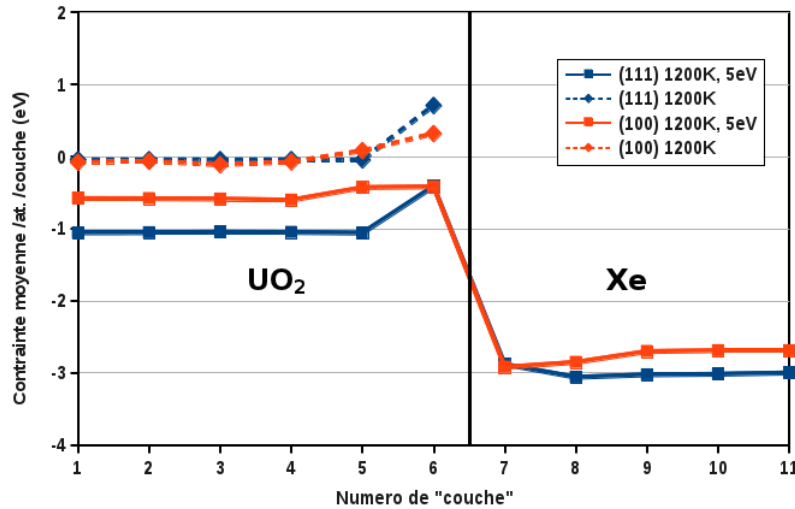


Figure V.12 – Variation de la contrainte moyenne par "couche effective" par atome dans l' $\text{UO}_2$  (111) et (100) à 1200K : les traits pleins à potentiel chimique élevé et les traits hachurés en absence de xénon.

la double dépendance en potentiel chimique et en température, elle est significativement plus importante pour l'oxygène que pour l'uranium. Dans le premier cas (oxygène), l'effet d'une augmentation de température est de diminuer le caractère en tension de la contrainte, l'effet du potentiel chimique étant faible pour la composante parallèle ( $S_{//}$ ), plus fort pour la perpendiculaire ( $S_{\perp}$ ) où il agit dans le même sens que la température. Dans le second cas (uranium), la contrainte dépend très peu à la fois de la température et du potentiel chimique.

### V.3.2 Évolution des contraintes près d'une surface (100)

Comme précédemment, l'évolution (avec le potentiel chimique du xénon et à 1200 K) des profils des composantes du tenseur de contraintes  $S_{//}$  et  $S_{\perp}$ , respectivement parallèle et perpendiculaire à la surface (100), est tracée sur la figure V.14, pour les atomes d'oxygène (à gauche) et d'uranium (à droite) et pour les différentes couches d'atomes.

#### V.3.2.1 Matrice $\text{UO}_2$

On voit sur cette figure que, contrairement au cas de la surface (111), c'est l'état de contrainte dans les deux premiers plans atomique à la fois de U et de O, qui diffère significativement de celui de volume (la différence étant encore non-négligeable dans le troisième plan). Nous retrouvons donc, comme lors de notre analyse de la surface (100) en l'absence de xénon, le fait que les deux premiers plans d'uranium et d'oxygène sont perturbés par la présence de la surface, et le demeurent, même en présence de xénon. Notons toutefois que, contrairement au cas de la surface (111) où elles étaient identiques, les valeurs de la contrainte de surface aux plus faibles potentiels chimiques de xénon diffèrent cette fois légèrement de celles calculées en l'absence de xénon (cf. figure V.8), ce qui indique une plus forte influence des atomes de xénon sur la surface (100).

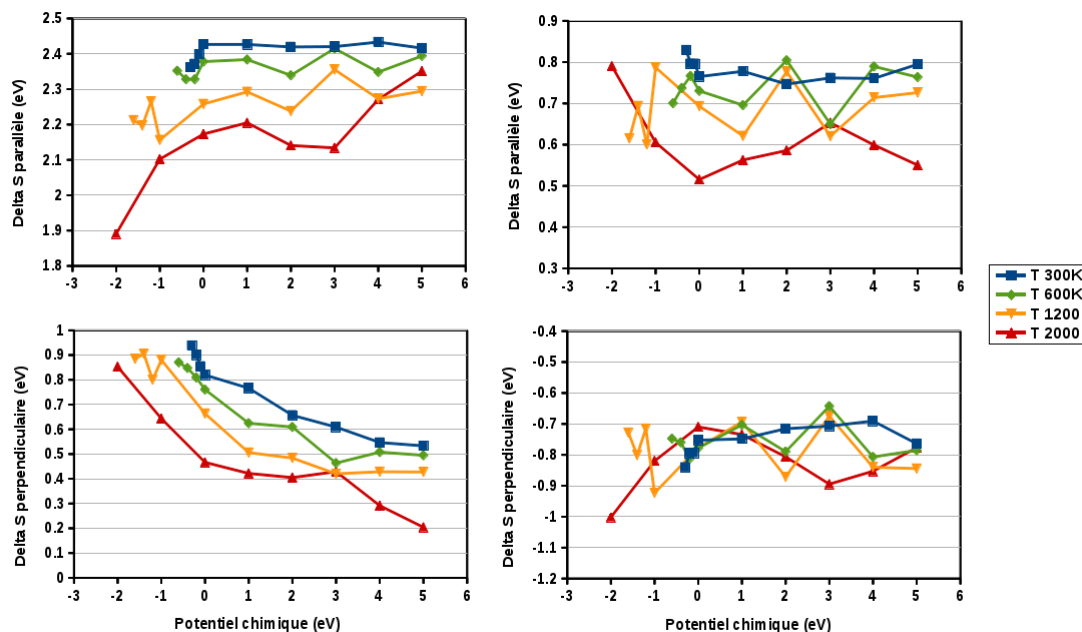


Figure V.13 – Variation de la contrainte de surface dans l'UO<sub>2</sub> (111) en fonction du potentiel chimique du xénon et de la température : oxygène à gauche et uranium à droite.

### V.3.2.2 Atomes d'oxygène

Pour les atomes d'oxygène, comme dans le cas de la surface (111), la composante parallèle  $S_{//}$  de la contrainte diminue lorsque le potentiel chimique augmente. La diminution de cette composante entre les potentiels chimiques extrêmes ( $-2$  et  $5eV$ ) est de  $0,6eV$  environ, plus faible que celle de la surface (111) (environ  $1eV$ ). Sur le même intervalle, la composante parallèle de la contrainte de surface dans le premier plan  $\Delta S_1$  passe de  $1,2eV$  à  $0,7eV$ . La contrainte perpendiculaire  $S_{\perp}$  diminue également avec l'augmentation du potentiel chimique, mais cette fois la composante perpendiculaire de la contrainte de surface dans le premier plan demeure quasiment constante entre  $1,8$  et  $1,7eV$ . Les contraintes dans le second plan varient de façon tout à fait similaire mais d'un plus faible ordre de grandeur, il en est de même pour les contraintes de surface associées  $\Delta S_2$ . Une analyse plus quantitative sera effectuée à la fin de cette partie.

### V.3.2.3 Atomes d'uranium

Pour les atomes d'uranium, comme dans le cas de la surface (111), la composante  $S_{//}$  varie peu avec le potentiel chimique en dehors du plan de surface où elle diminue tout de même un peu entre  $\mu = 2$  et  $\mu = 5eV$ . Dans le même temps, la composante parallèle de la contrainte de surface dans le premier plan atomique  $\Delta S_1$  diminue de  $1,3eV$  à  $1,0eV$ . La contrainte  $S_{\perp}$  diminue également en fonction du potentiel chimique, la contrainte de surface associée variant quant à elle entre  $-3,6$  et  $-4,2eV$ . Comme pour l'oxygène, les contraintes dans le second plan varient de la même façon que dans le premier mais avec un ordre de grandeur plus faible.

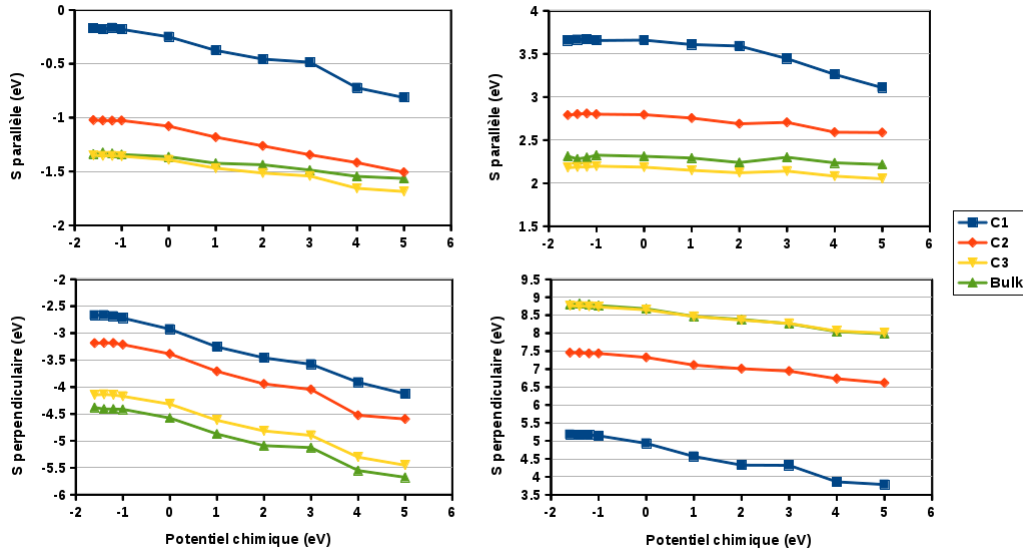


Figure V.14 – Évolution des profils de la contrainte  $S_{//}$  et  $S_{\perp}$ , respectivement parallèle et perpendiculaire à la surface (100) pour les atomes d’oxygène (à gauche) et de l’uranium (à droite), en fonction du potentiel chimique du xénon et à 1200 K. Comparaison entre les différentes couches d’atomes.

### V.3.2.4 Atomes de Xénon

Sur la figure V.15 nous traçons l’évolution en fonction du potentiel chimique des profils de contrainte pour les différentes couches d’atome de xénon,  $S_{//}$  parallèle à la surface (100) (à gauche) et  $S_{\perp}$  perpendiculaire à la surface (100) (à droite). La première constatation est qu’on observe un comportement très similaire à celui de la surface (111) à savoir que les deux composantes parallèle et perpendiculaire sont quasi-identiques signature d’une isotropie de l’état de contrainte dans la couche de xénon. Par ailleurs, du moins aux forts potentiels chimiques, les ordres de grandeur sont similaires pour les deux surfaces ce qui indique que la contrainte dans la couche de xénon ne dépend quasiment pas dans ce cas de l’orientation du substrat d’ $\text{UO}_2$  sur lequel il est adsorbé. Ceci est cohérent avec le fait que les densités de xénon à ce potentiel et cette température ne diffèrent dans ces deux cas que d’environ 5 %.

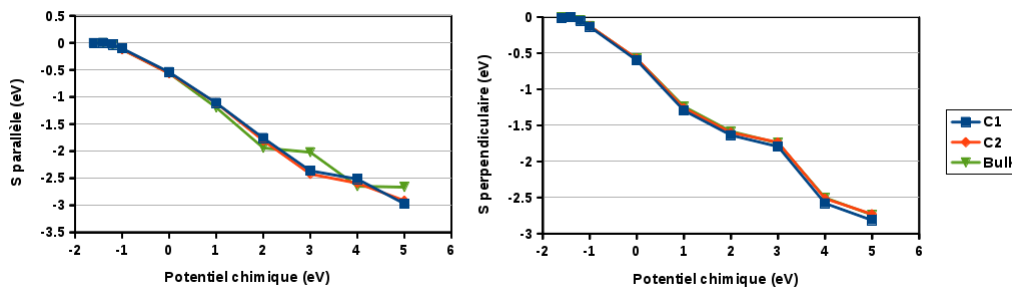


Figure V.15 – Évolution des profils de la contrainte  $S_{//}$  et  $S_{\perp}$ , respectivement parallèle (à gauche) et perpendiculaire (à droite) à la surface (100) pour les atomes de xénon, en fonction de leur potentiel chimique à 1200 K. Comparaison entre les différentes couches d’atomes.

Nous traçons sur la figure V.16 les profils de la pression par atome pour le xénon, suivant l'équation II.33. Là encore, nous retrouvons un comportement très similaire à celui observé pour la surface (111) : augmentation de la pression en compression en fonction du potentiel chimique (jusqu'à  $14\text{GPa}$ ), profils de pression très plats tout le long de la couche, en cohérence avec les profils des contraintes discutés précédemment.

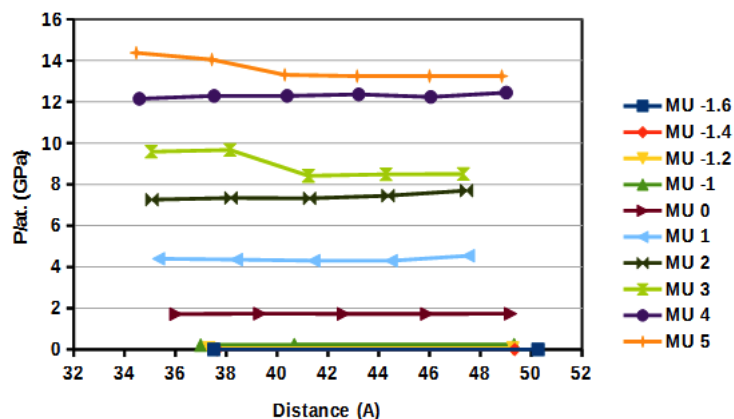


Figure V.16 – Évolution du profil de la pression par atome de xénon, pour la surface (100) d'UO<sub>2</sub>, en fonction du potentiel chimique à 1200 K.

### V.3.2.5 Bilan

Comme dans le cas de la surface (111) + Xe, l'ensemble des résultats obtenus pour le système UO<sub>2</sub> (100) + Xe peut se résumer sous deux aspects différents, selon qu'on s'intéresse à l'ensemble des profils de contraintes le long de la totalité de la couche UO<sub>2</sub> / Xe ou à la seule variation de la contrainte de surface induite par la présence du xénon dans l'UO<sub>2</sub>.

Le premier point est illustré sur la figure V.12 dans laquelle nous traçons à nouveau la contrainte totale ( $\frac{Tr(S)}{3}$ ) moyenne par "couche effective" par atome perpendiculairement à l'interface UO<sub>2</sub> / Xe, à 1200 K pour un potentiel chimique élevé ( $5eV$ ), comparée à celle obtenue en absence de xénon. Pour l'orientation (100), au vu du changement de la stœchiométrie à la surface et la formation d'un plan supplémentaire d'oxygène, la couche effective dans le substrat d'UO<sub>2</sub> est un triplan  $OU\frac{O_2}{2}$  au voisinage de la surface puis une séquence de triplans  $\frac{O_2}{2}U\frac{O_2}{2}$ . Le comportement global est similaire à celui déjà relevé pour la contrainte à la surface (111), la compression dans le volume d'UO<sub>2</sub> étant deux fois plus petite et la perturbation due à l'interface s'étendant sur une "couche" supplémentaire, l'effet y étant toutefois nettement amorti. Par contre on observe que, en ce qui concerne la pression dans la matrice d'UO<sub>2</sub>, la surface (100) permet d'amortir de façon beaucoup plus efficace la pressurisation du système due au xénon : on observe que la contrainte moyenne dans le volume est deux fois moins importante dans le cas de la surface (100) que dans le cas de la surface (111).

En ce qui concerne la contrainte de surface dans l'UO<sub>2</sub>, nous illustrons sur les figures V.17 et V.18 l'effet de la température sur la dépendance en potentiel chi-

mique de cette grandeur respectivement sur la première et la seconde couches de surface.

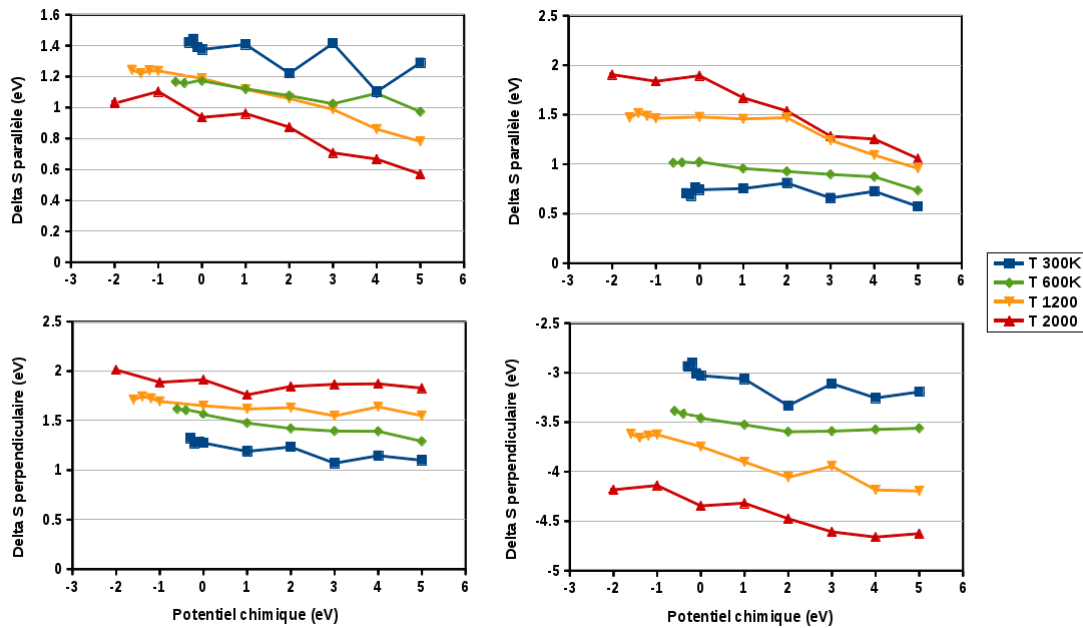


Figure V.17 – Variation de la "contrainte de surface" pour le premier plan du substrat d'UO<sub>2</sub> (100) en fonction du potentiel chimique du xénon et de la température : oxygène à gauche et uranium à droite.

La première remarque est que les ordres de grandeur de cette contrainte de surface sont comparables même s'ils sont en général un peu plus faibles sur la deuxième couche. L'effet de la température est complexe puisqu'il varie dans le sens inverse d'une part entre l'oxygène et l'uranium et d'autre part entre la première et la seconde couche. Ce comportement est sensiblement différent à celui de la surface (111). Le comportement en fonction du potentiel chimique quant à lui est aussi quelque peu différent entre les deux surfaces. Ainsi l'évolution décroissante observée pour la composante parallèle de l'oxygène pour les deux premières couches de la surface (100) est contraire à la variation croissante remarquée pour la (111). Le comportement pour la contrainte de surface (100) est donc globalement plus complexe que pour la surface (111). Toutefois, il en ressort que la contribution de la deuxième couche ne peut pas être négligée même si la comparaison entre d'une part les figures V.17 et V.18 et la figure V.12 d'autre part, montre que des compensations doivent se faire pour la deuxième couche entre les différentes composantes (parallèle, perpendiculaire, oxygène et uranium), conduisant à un fort amortissement de la contrainte moyenne sur cette couche.

## V.4 Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié les gradients de contraintes atomiques au sein des différents systèmes que nous avons étudiés. Nous nous sommes tout d'abord intéressés à la pression dans le xénon seul et à son évolution avec l'augmentation du potentiel chimique (et donc de densité). Nous avons pu vérifier que les contraintes



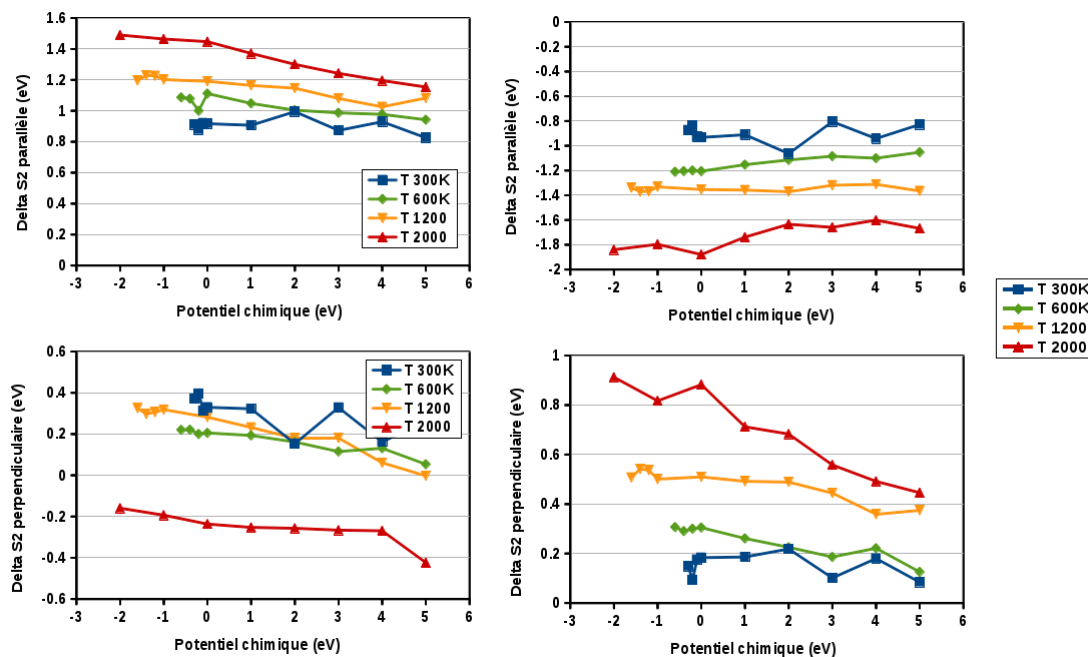


Figure V.18 – Variation de la "contrainte de surface" pour le second plan du substrat d'UO<sub>2</sub> (100) en fonction du potentiel chimique du xénon et de la température : oxygène à gauche et uranium à droite.

dans le xénon ne dépendaient pas de son état structural, et n'étaient pas liées à la configuration initiale choisie (boîte vide,  $S_{FC}^0$  et  $S_{CC}^0$ ). La pression ne dépend que de la température et de la densité du xénon.

L'analyse des profils des contraintes mécaniques dans les surfaces d'UO<sub>2</sub> (111) et (100) en absence de xénon a mis en évidence une variation importante de la contrainte à la surface. Ceci est dû aux liaisons coupées par la présence de la surface. L'épaisseur de la couche impactée par cette variation des contraintes/pression est limitée aux premiers couches atomiques dans le cas de la surface (111) et ne dépasse pas les 2 Å. En revanche dans le cas de la surface (100), la couche impactée est plus épaisse (jusqu'à 6 Å environ). Ces épaisseurs sont des paramètres d'entrée importants pour les codes de micromécaniques développés à l'IRSN.

L'analyse mécanique des surfaces après l'adsorption de xénon a permis de mettre en évidence une variation complexe de la contrainte des atomes d'oxygène et d'uranium induite par la présence du xénon sur les surfaces d'UO<sub>2</sub>. En effet, le signe de cette variation dépend de la composante (parallèle ou perpendiculaire) de la contrainte considérée et du type d'atome (oxygène ou uranium). Dans le cas de la surface (111), l'effet d'une augmentation de la température est de globalement diminuer la contrainte de surface en tension pour les atomes d'oxygène, mais ne joue pratiquement pas pour l'uranium. Dans le cas de la surface (100) cet effet est plus complexe car agissant de façon différente selon la composante et la nature chimique (oxygène ou uranium). On trouve par ailleurs, du moins aux forts potentiels chimiques, que la contrainte dans le xénon est à la fois isotrope et peu dépendante de la direction du substrat d'UO<sub>2</sub>.

Enfin, nos résultats semblent indiquer que les surfaces (100) permettent de mieux "amortir" la pressurisation par le xénon et limiter ainsi les contraintes dans la

matrice, probablement grâce à son désordre structural.

## Conclusion et perspectives

Le combustible standard utilisé dans les réacteurs à eau pressurisée (REP) est constitué de pastilles d' $\text{UO}_2$ . Suite aux réactions de fission de l'uranium, des bulles intragranulaires sont produites à l'intérieur de ces pastilles. La présence des bulles de gaz dans le combustible a un fort impact sur les propriétés thermomécaniques de ce matériau, son évaluation constitue donc un enjeu essentiel en terme de sûreté nucléaire. En particulier, afin de pouvoir alimenter les codes macroscopiques de simulation du comportement combustible, des lois de comportement thermomécaniques sont développées au sein de l'IRSN à partir d'approches micromécaniques. Ces approches ont besoin d'informations aux échelles inférieures sur les caractéristiques des différents milieux présents dans le système : matrice d' $\text{UO}_2$ , amas de xénon, interface matrice-gaz. L'objectif de ce travail est d'apporter ces éléments.

Les bulles de gaz intragranulaires sont microfacettées. Afin de simplifier notre étude, mais également de pouvoir à terme caractériser plus clairement les effets de tailles de cavités, nous nous sommes intéressés dans le cadre de ce travail de thèse à l'étude des surfaces planes infinies qui présentent les mêmes orientations que celles rencontrées dans les cavités, ainsi qu'à leur interaction avec le xénon. Afin de réaliser cette étude, plusieurs méthodes de simulations thermostatiques à l'échelle atomique ont été utilisées : minimisation d'énergie, Dynamique Moléculaire et Monte-Carlo. Ces techniques nécessitent l'utilisation d'un modèle énergétique capable de simuler les interactions interatomiques. Au vu du nombre d'atomes nécessaire pour réaliser ce travail, nous avons opté pour les potentiels semi-empiriques couplés avec un modèle de calcul pour l'énergie électrostatique.

La première tâche de ce travail a été consacrée à l'étude de la stabilité des surfaces d' $\text{UO}_2$  (111) non polaire et (100) polaire. Nous avons tout d'abord montré qu'un simple modèle électrostatique est capable de prédire la stabilité de ces surfaces. L'efficacité de cette technique a été vérifiée par les profils d'énergie, dans lesquels la composante électrostatique domine sur la composante d'interactions de paires. A l'issue de cette étude, nous avons pu conclure que la surface (111) parfaite est stable, alors que la surface (100) parfaite ne l'est pas. Dans ce dernier cas, une reconstruction structurale importante apparaît au voisinage de la surface, mécanisme de stabilisation qui permet d'en guérir la polarité. Cependant, la simple approche électrostatique ne permet pas de rendre compte *a priori* des reconstructions microstructurales très importantes qui se produisent près de la surface (100), et des simulations atomistiques sont nécessaires pour les caractériser. De telles simulations nous ont permis de déterminer une épaisseur effective de surface (liée à l'extension de la perturbation) de 2 Å pour la surface (111) et de 6 Å pour la surface (100).

La deuxième tâche consistait à étudier l'adsorption du xénon sur les surfaces d' $\text{UO}_2$  (111) et (100) relaxées. En parallèle, un remplissage de xénon dans un système vide (ne contenant pas d' $\text{UO}_2$ ) a été réalisé. Les isothermes d'adsorption de xénon dans ces systèmes ont montré la présence d'une transition de phase diluée-dense au cours du remplissage. L'analyse de structure pour le xénon dense a montré une

coexistence entre les structures CFC et CC. Cette transition de phase se fait à un potentiel chimique seuil qui diminue avec la température. Nous avons également mis en évidence un effet de surface (111), favorisant la condensation / densification du xénon par rapport au système sans  $\text{UO}_2$ . En revanche, dans le cas de la surface (100), nous avons constaté une diminution de la densité du xénon, indiquant donc un comportement opposé. Ces effets de surface sont d'autant plus marqués quand la température augmente.

Dans une troisième tâche, nous nous sommes intéressés à l'analyse des contraintes et de leur gradient dans le système. L'analyse de pression dans les systèmes xénon pur (en l'absence d' $\text{UO}_2$ ) a montré que cette grandeur est indépendante de la structure cristalline initiale du système, et dépend uniquement de la température et du potentiel chimique du xénon. L'analyse des contraintes dans les surfaces d' $\text{UO}_2$  (111) et (100) en l'absence de xénon, a confirmé que la couche impactée par la réorganisation de surface est égale à 7 Å dans le cas de l'orientation (100), supérieure à celle trouvée pour la surface (111) qui ne dépasse pas les 2 Å. La détermination de ces épaisseurs, et en particulier de leur anisotropie, sera importante à prendre en compte dans les modèles et les codes de calcul micromécaniques développés à l'IRSN. Tout aussi important pour ces codes est l'ordre de grandeur et l'anisotropie de la contrainte de surface : nous trouvons ici que cette contrainte de surface est deux fois plus grande pour l'orientation (100) que pour l'orientation (111). Par ailleurs la pression transmise dans le volume de la matrice d' $\text{UO}_2$  est elle-aussi anisotrope, celle-ci étant cette fois double pour l'orientation (111) que pour l'orientation (100). Ainsi, la surface (100) permet de mieux amortir la pressurisation par le xénon et de limiter les contraintes dans la matrice d' $\text{UO}_2$ . D'autre part, on constate l'absence de gradient de contrainte dans le xénon. De façon générale, la présence du xénon adsorbé sur les surfaces d' $\text{UO}_2$  (100) et (111) provoque une diminution de la contrainte sur les atomes d'oxygène et d'uranium. En revanche, aucun effet lié à la présence du xénon sur l'épaisseur de la couche d' $\text{UO}_2$  impactée n'a été observé.

Parmi les perspectives à ce travail, plusieurs pistes sont envisageables. Les unes concernent le même système (xénon adsorbé sur des surface étendues d' $\text{UO}_2$ ). Parmi celles-ci, la première consiste en l'analyse par une méthode de champ moyen des isothermes d'adsorption, qui permettrait de dériver les forces motrices du phénomène et de le modéliser sous forme d'un modèle d'Ising effectif. Une telle modélisation sur un réseau rigide permettrait bien évidemment un accès plus facile aux échelles (d'espace et de temps) supérieures. La deuxième serait l'étude de la conductivité thermique dans ce système par le modèle PITHON [98].

Les autres pistes consistent à utiliser le savoir faire acquis au cours de cette thèse pour étudier d'autres systèmes d'intérêt pour le nucléaire. Ainsi, une première étude serait de revenir aux cavités sphériques, pour lesquelles l'ensemble des conclusions et outils de calcul et d'analyse développés dans le cadre de ce travail seront utiles. Une seconde étude est la transposition de nos calculs à l'adsorption du krypton, l'autre gaz rare le plus abondant parmi les produits de fission dans l' $\text{UO}_2$ .

Enfin, maintenant que les deux thèses dévolues à l'étude des bulles de xénon dans l' $\text{UO}_2$ , l'une (celle de Xavier Haller) à l'échelle mésoscopique, l'autre (qui a fait l'objet de ce présent travail) à l'échelle atomique, sont terminées, il convient d'en mettre en commun les résultats pour aller jusqu'aux modèles micromécaniques et *in fine* les implémenter dans le code SCANAIR pour déterminer l'impact de la nouvelle loi de comportement proposée sur les comportements en situations accidentelles ou en rampe de température.

## Références

- [1] G. M. C. R. François-Xavier Dussud, Sami Louati, “Bilan énergétique de la France pour 2013,” Juillet 2014.
- [2] E. <http://www.edf.fr/>.
- [3] W. Steffen Kuntzoff, Traduction de Enr-v.
- [4] A. <http://www.areva.com/>.
- [5] P. Blair, *Modelling of fission gas behaviour in high burnup nuclear fuel*. PhD thesis, Citeseer, 2008.
- [6] G. DUCROS, “Etudier les situations accidentelles,” tech. rep., CEA, Département d’étude des réacteurs, 2015.
- [7] F. lamare, J.C. Latché, E. Fédérici et V. Bessiron, “SCANAIR :Système de Codes pour l’Analyse d’Accidents d’Insertion de Réactivité,” tech. rep., IRSN, 2007.
- [8] A. <http://www.astrosurf.com/>.
- [9] D. D. <http://www.developpement durable.gouv.fr/>.
- [10] S. Valin, *Etude des mécanismes microstructuraux liés au relâchement des gaz de fission du dioxyde d’uranium irradié*. PhD thesis, 1999.
- [11] E. Crouch, “Fission-product yields from neutron-induced fission,” *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, vol. 19, no. 5, pp. 417–532, 1977.
- [12] J. Evans, A. Van Veen, and K. Westerduin, “A tem and tds study of gas release from bubbles in krypton-implanted uranium dioxide,” *Journal of nuclear materials*, vol. 195, no. 3, pp. 250–259, 1992.
- [13] M. Szuta, “Defect trap model of fission gas behaviour in UO<sub>2</sub>,” *IAE Monographs*, 2003.
- [14] B. Marchand, *Effets de la température et de l’irradiation sur la mobilité du xénon dans UO<sub>2</sub> : étude profilométrique et microstructurale*. PhD thesis, Université Claude Bernard-Lyon I, 2012.
- [15] G. Brillant, F. Gupta, and A. Pasturel, “Fission products stability in uranium dioxide,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 412, no. 1, pp. 170–176, 2011.
- [16] C.R.A. Catlow, “Ion transport and interatomic potentials in the alkaline-earth-fluoride crystals,” *Journal of Physics C : Solid State Physics*, vol. 10, 1977.
- [17] R. Jackson and C. Catlow, “Trapping and solution of fission Xe in UO<sub>2</sub> : Part 1. single gas atoms and solution from underpressurized bubbles,” *Journal of nuclear materials*, vol. 127, no. 2, pp. 161–166, 1985.

- [18] I. Zacharie, *Traitements thermiques de l'oxyde d'uranium irradié en réacteur à eau pressurisée, Gonflement et relâchement des gaz de fission*. PhD thesis, These de Doctorat de l'Ecole Centrale de Paris, France, 1997.
- [19] M.O. Tucker, R.J. White, "The release of unstable fission products from  $\text{UO}_2$ ," *Journal of Nuclear Materials*, pp. 1–10, November 2008.
- [20] P. Lösönen, "On the behaviour of intragranular fission gas in  $\text{UO}_2$  fuel," *Journal of nuclear materials*, vol. 280, no. 1, pp. 56–72, 2000.
- [21] L. Noirot, "Margaret : An advanced mechanistic model of fission gas behavior in nuclear fuel," *Journal of nuclear science and technology*, vol. 43, no. 9, pp. 1149–1160, 2006.
- [22] L. Noirot, "Margaret : A comprehensive code for the description of fission gas behavior," *Nuclear Engineering and Design*, vol. 241, no. 6, pp. 2099–2118, 2011.
- [23] M. Speight, "A calculation on the size distribution of intragranular bubbles in irradiated  $\text{UO}_2$ ," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 38, no. 2, pp. 236–238, 1971.
- [24] R. Cornell, "An electron microscope examination of matrix fission-gas bubbles in irradiated uranium dioxide," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 38, no. 3, pp. 319–328, 1971.
- [25] J.A. Turnbull et al., "The re-resolution of fission-gas atoms from bubbles during the irradiation of  $\text{UO}_2$ ," *Journal of Nuclear Materials*, pp. 156–160, 1971.
- [26] D. Olander and D. Wongsawaeng, "Re-resolution of fission gas—a review : Part i. intragranular bubbles," *Journal of nuclear materials*, vol. 354, no. 1, pp. 94–109, 2006.
- [27] K. Nogita and K. Une, "High resolution TEM of high burnup  $\text{UO}_2$  fuel," *Journal of nuclear materials*, vol. 250, no. 2, pp. 244–249, 1997.
- [28] K. Nogita and K. Une, "High resolution TEM observation and density estimation of Xe bubbles in high burnup  $\text{UO}_2$  fuels," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 141, no. 1, pp. 481–486, 1998.
- [29] L. Thomas and L. Charlot, "Nuclear waste management iii," *Ceramic Transactions*, vol. 9, p. 397, 1990.
- [30] P. Garcia, P. Martin, G. Carlot, E. Castelier, M. Ripert, C. Sabathier, C. Valot, J. Hazemann, O. Proux, *et al.*, "A study of xenon aggregates in uranium dioxide using x-ray absorption spectroscopy," *Journal of nuclear materials*, vol. 352, no. 1, pp. 136–143, 2006.
- [31] H. Geng, Y. Chen, Y. Kaneta, and M. Kinoshita, "Molecular dynamics study on planar clustering of xenon in  $\text{UO}_2$ ," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 457, no. 1, pp. 465–471, 2008.

- [32] T. Xiao-Feng, L. Chong-Sheng, Z. Zheng-He, and G. Tao, “Molecular dynamics simulation of collective behaviour of Xe in  $\text{UO}_2$ ,” *Chinese Physics B*, vol. 19, no. 5, p. 057102, 2010.
- [33] C. Ronchi, “Extrapolated equation of state for rare gases at high temperatures and densities,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 96, no. 3, pp. 314–328, 1981.
- [34] 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*, vol. 266, no. 12, pp. 2887–2891, 2008.
- [35] D. R. Olander, “Fundamental aspects of nuclear reactor fuel elements,” tech. rep., California Univ., Berkeley (USA). Dept. of Nuclear Engineering, 1976.
- [36] E. Casanova, *Comportement des gaz de fission dans un combustible irradié lors d’un transitoire de puissance*. 1998.
- [37] E. Y. Mikhlin, “The mobility of intragranular gas bubbles in uranium dioxide,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 87, no. 2, pp. 405–408, 1979.
- [38] J. Evans, A. van Veen, and K. Westerduin, “An investigation into the influence of implanted oxygen on krypton behaviour in uranium dioxide during annealing,” *Journal of nuclear materials*, vol. 208, no. 3, pp. 211–218, 1994.
- [39] S. Kashibe, K. Une, and K. Nogita, “Formation and growth of intragranular fission gas bubbles in  $\text{UO}_2$  fuels with burnup of 6–83 gwd/t,” *Journal of nuclear materials*, vol. 206, no. 1, pp. 22–34, 1993.
- [40] K.J. GeelHood et al., “Frapcon-3.4 : A computer code for the calculation of steady-state, thermal-mechanical behavior of oxide fuel rods for high burnup,” vol. 1, 2010.
- [41] C. Garnier et al., “The COPERNIC mechanical model and its application to doped fuel,” *Int. seminar on pellet clad interaction in water reactor fuels*, NEA, Aix-En Provence, 2004.
- [42] P.-G. Vincent, *Modélisation micromécanique de la croissance et de la percolation de pores sous pression dans une matrice céramique à haute température*. PhD thesis, École Doctorale : Physique, Modélisation et Sciences pour l’Ingénieur E.D. numéro 353, 2007.
- [43] M. Colbert, *Etude du comportement de gaz rares dans une matrice céramique à haute température : Modélisation par approches semi-empiriques*. PhD thesis, Université d’Aix-Marseille, November 2012.
- [44] M. Idiri, T. Le Bihan, S. Heathman, and J. Rebizant, “Behavior of actinide dioxides under pressure :  $\text{UO}_2$  and  $\text{ThO}_2$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 70, p. 014113, Jul 2004.



- [45] S. Dudarev, G. Botton, S. Y. Savrasov, Z. Szotek, W. Temmerman, and A. Sutton, "Electronic structure and elastic properties of strongly correlated metal oxides from first principles : Lsda+ u, sic-lsda and eels study of uo2 and nio," *Physica status solidi (a)*, vol. 166, no. 1, pp. 429–443, 1998.
- [46] M. R. Castell, "Wulff shape of microscopic voids in UO<sub>2</sub> crystals," *Phys. Rev. B*, vol. 68, p. 235411, Dec 2003.
- [47] M. Abramowski, R. W. Grimes, and S. Owens, "Morphology of uo 2," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 275, no. 1, pp. 12–18, 1999.
- [48] M. R. Hestenes and E. Stiefel, "Methods of conjugate gradients for solving linear systems," 1952.
- [49] L. Verlet, "Computer" experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules," *Physical review*, vol. 159, no. 1, p. 98, 1967.
- [50] H. J. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. Haak, "Molecular dynamics with coupling to an external bath," *The Journal of chemical physics*, vol. 81, no. 8, pp. 3684–3690, 1984.
- [51] H. C. Andersen, "Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature," *The Journal of chemical physics*, vol. 72, no. 4, pp. 2384–2393, 1980.
- [52] G. J. Martyna, M. L. Klein, and M. Tuckerman, "Nosé–hoover chains : the canonical ensemble via continuous dynamics," *The Journal of chemical physics*, vol. 97, no. 4, pp. 2635–2643, 1992.
- [53] "<http://lammps.sandia.gov/>."
- [54] S. Plimpton, "Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics," *Journal of computational physics*, vol. 117, no. 1, pp. 1–19, 1995.
- [55] A.R. Leach, *Molecular modelling : Principles and applications*. Prentice Hall, 1996.
- [56] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding molecular simulation : from algorithms to applications*, vol. 1. Academic press, 2001.
- [57] A. Pojania, F. Finocchia, J. Goniakowski, C. Noguera, "A theoretical study of the stability and electronic structure of the polar (111) face of MgO," *Surface science*, vol. 387, pp. 354–370, 8 Oct. 1997.
- [58] R. Jackson, A. Murray, J. Harding, and C. Catlow, "The calculation of defect parameters in uo2," *Philosophical Magazine A*, vol. 53, no. 1, pp. 27–50, 1986.
- [59] G. Lewis and C. Catlow, "Potential models for ionic oxides," *Journal of Physics C : Solid State Physics*, vol. 18, no. 6, p. 1149, 1985.
- [60] C. Meis and J. Gale, "Computational study of tetravalent uranium and plutonium lattice diffusion in zircon," *Materials Science and Engineering : B*, vol. 57, no. 1, pp. 52–61, 1998.

- [61] C. Meis and A. Chartier, "Calculation of the threshold displacement energies in  $UO_2$  using ionic potentials," *Journal of nuclear materials*, vol. 341, no. 1, pp. 25–30, 2005.
- [62] F. N. Skomurski, R. C. Ewing, A. L. Rohl, J. D. Gale, and U. Becker, "Quantum mechanical vs. empirical potential modeling of uranium dioxide ( $UO_2$ ) surfaces : (111), (110), and (100)," *American Mineralogist*, vol. 91, no. 11-12, pp. 1761–1772, 2006.
- [63] T. Arima, S. Yamasaki, Y. Inagaki, and K. Idemitsu, "Evaluation of thermal properties of  $UO_2$  and  $PuO_2$  by equilibrium molecular dynamics simulations from 300 to 2000K," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 400, no. 1, pp. 43–50, 2005.
- [64] T. Karakasidis and P. Lindan, "A comment on a rigid-ion potential for  $UO_2$ ," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 6, no. 15, p. 2965, 1994.
- [65] N.-D. Morelon, D. Ghaleb, J.-M. Delaye, and L. Van Brutzel, "A new empirical potential for simulating the formation of defects and their mobility in uranium dioxide," *Philosophical Magazine*, vol. 83, no. 13, pp. 1533–1555, 2003.
- [66] P. Sindzingre and M. Gillan, "A molecular dynamics study of solid and liquid  $UO_2$ ," *Journal of Physics C : Solid State Physics*, vol. 21, no. 22, p. 4017, 1988.
- [67] K. Tharmalingam, "A theoretical study of the energies of formation of point defects in  $CaF_2$  and  $UO_2$ ," *Philosophical Magazine*, vol. 23, no. 181, pp. 199–204, 1971.
- [68] J. Walker and C. Catlow, "Structural and dynamic properties of  $UO_2$  at high temperatures," *Journal of Physics C : Solid State Physics*, vol. 14, no. 32, p. L979, 1981.
- [69] C.B. Basak et al., "Classical molecular dynamics simulation of  $UO_2$  to predict thermophysical properties," *Journal of Alloys and compounds*, vol. 360, pp. 210–216, October 2003.
- [70] K. Yamada, K. Kurosaki, M. Uno, and S. Yamanaka, "Evaluation of thermal properties of uranium dioxide by molecular dynamics," *Journal of alloys and compounds*, vol. 307, no. 1, pp. 10–16, 2000.
- [71] E. Yakub, C. Ronchi, and D. Staicu, "Molecular dynamics simulation of premelting and melting phase transitions in stoichiometric uranium dioxide," *The Journal of chemical physics*, vol. 127, no. 9, p. 094508, 2007.
- [72] K. Govers, *Atomic scale simulations of noble gases behaviour in uranium dioxide*. PhD thesis, Université Libre de Bruxelles, 2008.
- [73] R. W. Grimes et al., "The stability of fission products in uranium dioxide," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A : Physical and Engineering Sciences*, vol. 335, pp. 609–634, 1991.

- [74] A. Padel and C. De Novion, “Constantes elastiques des carbures, nitrures et oxydes d’uranium et de plutonium,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 33, no. 1, pp. 40–51, 1969.
- [75] A. Chartier, L. Van Brutzel, and M. Freyss, “Atomistic study of stability of xenon nanoclusters in uranium oxide,” *Physical Review B*, vol. 81, no. 17, p. 174111, 2010.
- [76] I.R. Brearley, “An improved equation of state for inert gases at high pressures,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 95, pp. 239–252, December 1980.
- [77] A. Jelea, R.-M. Pellenq, and F. Ribeiro, “An atomistic modeling of the xenon bubble behavior in the uo 2 matrix,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 444, no. 1, pp. 153–160, 2014.
- [78] N. Holman, “Xenon 1T demonstrator report,” tech. rep., Creighton University, August 2011.
- [79] A. Granfors, PR and Macrander, “Crystalline xenon : Lattice parameters, thermal expansion, thermal vacancies, and equation of state,” *Physical Review B*, vol. 24, no. 8, 1981.
- [80] E. Whalley and W. Schneider, “Intermolecular potentials of argon, krypton, and xenon,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 23, no. 9, pp. 1644–1650, 1955.
- [81] M. J. Louwerse and E. J. Baerends, “Calculation of pressure in case of periodic boundary conditions,” *Chemical Physics Letters*, vol. 421, no. 1–3, pp. 138 – 141, 2006.
- [82] T. W. Sirk, S. Moore, and E. F. Brown, “Characteristics of thermal conductivity in classical water models,” *The Journal of chemical physics*, vol. 138, no. 6, p. 064505, 2013.
- [83] A. P. Thompson, S. J. Plimpton, and W. Mattson, “General formulation of pressure and stress tensor for arbitrary many-body interaction potentials under periodic boundary conditions,” *The Journal of chemical physics*, vol. 131, no. 15, p. 154107, 2009.
- [84] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoc, “A comprehensive review of zno materials and devices,” *Journal of applied physics*, vol. 98, no. 4, p. 041301, 2005.
- [85] Y. Tokura and N. Nagaosa, “Orbital physics in transition-metal oxides,” *Science*, vol. 288, no. 5465, pp. 462–468, 2000.
- [86] M. Batzill and U. Diebold, “The surface and materials science of tin oxide,” *Progress in Surface Science*, vol. 79, no. 2-4, pp. 47–154, 2005.
- [87] V. V. Kharton, F. M. B. Marques, and A. Atkinson, “Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics : A brief review,” *Solid State Ionics*, vol. 174, no. 1-4, pp. 135–149, 2004.

- [88] C. Noguera, “Polar oxide surfaces,” *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 12, no. 31, pp. R367–R410, 2000. Cited By :475.
- [89] W. Prellier, M. P. Singh, and P. Murugavel, “The single-phase multiferroic oxides : From bulk to thin film,” *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 17, no. 30, pp. R803–R832, 2005. Cited By :437.
- [90] N. Bârsan and U. Weimar, “Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors ; the example of co sensing with  $\text{SnO}_2$  sensors in the presence of humidity,” *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 15, no. 20, pp. R813–R839, 2003. Cited By :273.
- [91] A. K. Santra and D. W. Goodman, “Oxide-supported metal clusters : Models for heterogeneous catalysts,” *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 15, no. 2, pp. R31–R62, 2003. Cited By :101.
- [92] P. D. C. King and T. D. Veal, “Conductivity in transparent oxide semiconductors,” *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 23, no. 33, 2011. Cited By :59.
- [93] C. Noguera, J. Goniakowski, “Polarity in oxide nanoobjects,” *Chemical Review*, 2013.
- [94] J. Goniakowski and C. Noguera, “Microscopic mechanisms of stabilization of polar oxide surfaces : Transition metals on the  $\text{MgO}(111)$  surface,” *Phys. Rev. B*, vol. 66, p. 085417, Aug 2002.
- [95] G. Sattonnay and R. Tétot, “Bulk, surface and point defect properties in  $\text{UO}_2$  from a tight-binding variable-charge model,” *J. Phys. : Condens. Matter*, vol. 25, p. 125403, 2013.
- [96] M. Freyss, T. Petit, and J.-P. Crocombette, “Point defects in uranium dioxide : Ab initio pseudopotential approach in the generalized gradient approximation,” *Journal of nuclear materials*, vol. 347, no. 1, pp. 44–51, 2005.
- [97] J. Goniakowski, F. Finocchi, and C. Noguera, “Polarity of oxide surfaces and nanostructures,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 71, no. 1, p. 016501, 2008.
- [98] M. Colbert, F. Ribeiro, and G. Trégliã, “Atomistic study of porosity impact on phonon driven thermal conductivity : Application to uranium dioxide,” *Journal of Applied Physics*, vol. 115, no. 3, p. 034902, 2014.
- [99] Y. Pan, N. Nilius, C. Stiehler, H.-J. Freund, J. Goniakowski, and C. Noguera, “ $\text{CeO}_2$  nanocrystals exposing wide (100) facets : Structure and polarity compensation,” *Advanced Materials Interfaces*, vol. 1, no. 9, 2014.
- [100] S. Nicoll, H. Matzke, and C. Catlow, “A computational study of the effect of Xe concentration on the behaviour of single Xe atoms in  $\text{UO}_2$ ,” *Journal of nuclear materials*, vol. 226, no. 1, pp. 51–57, 1995.

- [101] M. Freyss, N. Vergnet, and T. Petit, “Ab initio modeling of the behavior of helium and xenon in actinide dioxide nuclear fuels,” *Journal of nuclear materials*, vol. 352, no. 1, pp. 144–150, 2006.
- [102] J. Yu, R. Devanathan, and W. J. Weber, “First-principles study of defects and phase transition in  $UO_2$ ,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 21, no. 43, p. 435401, 2009.
- [103] P. V. Nerikar, X.-Y. Liu, B. P. Uberuaga, C. Stanek, S. Phillpot, and S. Sinnott, “Thermodynamics of fission products in  $UO_2 \pm x$ ,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 21, no. 43, p. 435602, 2009.
- [104] H. Y. Geng, Y. Chen, Y. Kaneta, M. Kinoshita, and Q. Wu, “Interplay of defect cluster and the stability of xenon in uranium dioxide from density functional calculations,” *Physical Review B*, vol. 82, no. 9, p. 094106, 2010.
- [105] C. Desgranges and J. Delhommelle, “Crystallization mechanisms for supercooled liquid Xe at high pressure and temperature : Hybrid monte carlo molecular simulations,” *Physical Review B*, vol. 77, no. 5, p. 054201, 2008.
- [106] M. Ross and A. McMahan, “Condensed xenon at high pressure,” *Physical Review B*, vol. 21, no. 4, p. 1658, 1980.
- [107] Belonoshko, Anatoly B., “Triple fcc-bcc-liquid point on the Xe phase diagram determined by n-phase method,” *Physical review B*, vol. 78, November 2008.
- [108] C. Kittel and P. McEuen, *Introduction to solid state physics*, vol. 8. Wiley New York, 1976.
- [109] M. Mezei, “A cavity-biased ( $t, v, \mu$ ) monte carlo method for the computer simulation of fluids,” *Molecular Physics*, vol. 40, no. 4, pp. 901–906, 1980.
- [110] J. I. Siepmann and D. Frenkel, “Configurational bias monte carlo : a new sampling scheme for flexible chains,” *Molecular Physics*, vol. 75, no. 1, pp. 59–70, 1992.
- [111] A. Boutin, B. Tavitian, A. H. Fuchs, *et al.*, “Grand canonical monte carlo simulations of adsorption of mixtures of xylene molecules in faujasite zeolites,” *Faraday Discussions*, vol. 106, pp. 307–323, 1997.
- [112] S. Baeurle, “Grand canonical auxiliary field monte carlo : a new technique for simulating open systems at high density,” *Computer physics communications*, vol. 157, no. 3, pp. 201–206, 2004.
- [113] S. Plimpton, “Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics,” *Journal of computational physics*, vol. 117, no. 1, pp. 1–19, 1995.

