

# Table des matières

TABLE DES MATIERES	II
LISTE DES FIGURES	V
LISTE DES TABLEAUX	VII
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 – BIBLIOGRAPHIE	4
Partie I – Structures et propriétés de l'oxyde d'uranium stœchiométrique et sur-stœchiométrique	5
1. 1. Structure et propriétés superioniques de l'oxyde d'uranium stœchiométrique	5
1. 1. 1. La structure fluorine de $\text{UO}_2$	5
1. 1. 2. Formation d'une phase superionique	5
1. 2. Les différentes phases de l'oxyde d'uranium sur-stœchiométrique	6
1. 2. 1. Le diagramme de phases	6
1. 2. 2. Les défauts ponctuels et agrégats d'oxygène dans $\text{UO}_{2+x}$	7
1. 3. La phase $\text{U}_4\text{O}_9$	11
1. 3. 1. Présentation de la structure à 0K	11
1. 3. 2. Les différentes phases de $\text{U}_4\text{O}_9$ en température	12
Partie II – Présentation des potentiels empiriques et étude des agrégats avec les différents potentiel	13
1. 4. Les potentiels empiriques	13
1. 4. 1. Présentation générale	13
1. 4. 2. Construction des différents potentiels	14
1. 5. Stabilité des phases $\text{UO}_2$ et $\text{U}_4\text{O}_9$ comparé à $\text{UO}_{2+x}$ en fonction du potentiel	19
CHAPITRE 2 – ÉTUDE EN DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE DES DIFFÉRENTES PHASES D' $\text{UO}_{2+x}$ ENTRE $\text{UO}_2$ ET $\text{U}_4\text{O}_9$ ET DES TRANSITIONS DE PHASES	22
Partie I – Dynamique moléculaire en température de trois domaines du diagramme de phase $\text{UO}_{2+x}$ avec SMTB-Q : $\text{UO}_2$ , $\text{UO}_2 - \text{U}_4\text{O}_9$ et $\text{U}_4\text{O}_9$	23
2. 1. La stœchiométrie $\text{UO}_2$	23
2. 1. 1. Etude de la transition superionique de $\text{UO}_2$	23
2. 1. 2. Etude des distances U-O dans $\text{UO}_2$	32
2. 1. Les stœchiométries $\text{UO}_{2+x}$ avec $0.01 \leq x \leq 0.234$ en température	36
2. 2. 1. Construction des boîtes de simulation	36
2. 2. 2. Étude des COT et de leur rayon en fonction de la stœchiométrie et de la température	38

2. 2. 3.	Apparition de COT dits 'multiples'.	40
2. 2. 4.	Organisation des <b>I5CX</b> dans la maille	41
2. 3.	Caractérisation de la phase $U_4O_9$	46
2. 3. 1.	Évolution du paramètre de maille	47
2. 3. 2.	Description de l'agrégat COT et comportement en température	48
2. 3. 3.	Comparaison spécifique entre la phase chauffée et refroidie à la stœchiométrie 2.234	57
2. 3. 4.	Description des différentes phases de $U_4O_9$ : $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ et $UO_{2+x}$	60
Partie II – Étude complémentaire du diagramme de phases $UO_2 - U_4O_9$ en dynamique moléculaire avec le potentiel de Yakub		63
2. 4.	Le diagramme de phase $UO_{2+x}$ à pression constante	63
2. 4. 1.	Construction des boîtes de simulation	63
2. 4. 2.	Évolution du nombre d'agrégats, étude de leur nature et arrangement	64
2. 4. 3.	Etude de la phase $U_4O_9$	67
2. 4. 4.	Comparaison avec SMTB-Q et limites de la dynamique moléculaire	69
2. 5.	Le diagramme de phase $UO_{2+x}$ à volume constant	70
2. 5. 1.	Construction des boîtes de simulation	70
2. 5. 2.	Évolution du nombre de COT	70
2. 5. 3.	Arrangement des COT dans la maille	71
2. 5. 4.	Conclusion	78
2. 6.	Comparaison entre NVT et NPT	78
CHAPITRE 3 – MÉTHODES DE CALCUL D'ÉNERGIE LIBRE		80
3. 1.	Introduction aux méthodes de calcul d'énergie libre	81
3. 1. 1.	Méthodes à l'équilibre	84
3. 1. 2.	Méthodes hors équilibre	94
3. 2.	La méthode Monte-Carlo des Chemins (MCC)	101
3. 2. 1.	La méthode Monte Carlo générale	101
3. 2. 2.	Construction du programme – Echantillonnage	106
3. 2. 3.	Calcul du potentiel chimique : estimateur et conditionnement	111
3. 2. 4.	Amélioration de la convergence	113
CHAPITRE 4 – ÉTUDE DES PHASES DE $UO_{2+x}$ ET LEURS TRANSITIONS AVEC LE CODE MONTE CARLO DES CHEMINS		119
4.1.	Mise en place des calculs	120
4.2.	Convergence des calculs	123
4.3.	Évolution du potentiel chimique avec la température	126
4. 3. 1.	Le potentiel de Morelon	126
4. 3. 2.	Les potentiels de Yakub et Cooper	126
4. 3. 3.	Comparaison des taux d'acceptation avec la mise en place d'un biais sur les retraits	127
4. 3. 4.	Discussion	129
4.4.	Les agrégats formés dans les structures	130
4. 4. 1.	Le potentiel de Morelon	130

4. 4. 2.	Le potentiel de Yakub	130
4.5.	Arrangement des agrégats	136
4. 5. 1.	La stœchiométrie $U_4O_9$	136
4. 5. 2.	Comparaison aux stœchiométries intermédiaires	140
4.6.	Conclusion et perspectives	143
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES		145
RÉFÉRENCES		149

# Liste des figures

Figure 1.1 : Représentation schématique d'une maille d' $\text{UO}_2$	5
Figure 1.2 : Diagramme de phase de $\text{UO}_{2+x}$ extrait de l'article de J.D. Higgs	6
Figure 1.3 : Représentation des différents agrégats dans $\text{UO}_{2+x}$	8
Figure 1.4 : Représentation des différents agrégats de type COT	9
Figure 1.5 : Maille $\text{U}_4\text{O}_9$ avec 12 COT à 0K issue d'une relaxation avec le potentiel SMTB-Q	11
Figure 1.6 : Arrangement et emplacement des centres des COT de $\text{U}_4\text{O}_9$ dans la maille	12
Figure 1.7 : Énergie de liaison de différents arrangements de COT	19
Figure 1.8 : Énergie de liaison de différents arrangements de COT symétriques	21
Figure 2.1 : Évolution de l'enthalpie et de la capacité thermique en fonction de la température	25
Figure 2.2 : Évolution du logarithme de la fraction de défauts d'atomes d'oxygène	26
Figure 2.3 : Évolution du logarithme du coefficient de diffusion des atomes d'oxygène	26
Figure 2.4 : Spectres DRX issus de nos calculs à différentes températures 1200K et 2800K	28
Figure 2.5 : Évolution de la structure des atomes d'oxygène au cours de la transition superionique	30
Figure 2.6 : Représentation d'une coupe de 4-5Å d'épaisseur des atomes d'oxygène	31
Figure 2.7 : Fonction de distribution radiale des distances U-O dans $\text{UO}_2$	32
Figure 2.8 : Fonction de distribution radiale des distances U-O dans $\text{UO}_2$ à 1200K	33
Figure 2.9 : Évolution du maximum des pics des distributions des distances U-O	34
Figure 2.10 : Exemple de structure pour chaque système chauffé et refroidi étudié	36
Figure 2.11 : Évolution du nombre de COT pour les systèmes chauffés et refroidis	38
Figure 2.12 : Évolution du nombre de COT 'multiples' dans chacun des deux systèmes	42
Figure 2.13 : Histogrammes des distances entre centres des COT $I_5^{CX}$	43
Figure 2.14 : Évolution du paramètre de maille de $\text{U}_4\text{O}_9$ en fonction de la température	47
Figure 2.15 : Illustration de l'orientation $\vec{v}$ du décalage entre les centre des COT	49
Figure 2.16 : Représentation des centres des 12 COT de la maille élémentaire de $\text{U}_4\text{O}_9$ à 0K	50
Figure 2.17 : Évolution des vecteurs d'orientation des centres de COT	52
Figure 2.18 : Évolution des 12 distances entre l'atome central et les autres atomes du COT	54
Figure 2.19 : Évolution du nombre de COT $I_5^{CX}$ dans $\text{U}_4\text{O}_9$ chauffé de 100 à 2000K	55
Figure 2.20 : Évolution du nombre de COT en fonction de la température des trois familles	56
Figure 2.21 : Comparaison des caractéristiques des deux systèmes $\text{U}_4\text{O}_9$ chauffé et $\text{UO}_{2.234}$ refroidi	57
Figure 2.22 : Histogramme des distances entre centre des COT à 100K pour la phase $\text{U}_4\text{O}_9$	58
Figure 2.23 : Histogramme des distances entre COT aux hautes températures pour $\text{U}_4\text{O}_9$	59
Figure 2.24 : Évolution du nombre d'agrégat COT dans les systèmes chauffés et refroidis	64
Figure 2.25 : Évolution du nombre de COT multiples dans les systèmes chauffés et refroidis	65
Figure 2.26 : Histogramme des distances entre COT pour les phases $\text{UO}_{2.05}$ , $\text{UO}_{2.1}$ et $\text{UO}_{2.15}$	66
Figure 2.27 : Représentation des agrégats détectés dans les systèmes chauffés et refroidis	68
Figure 2.28 : Histogramme des distances entre centres des COT pour les phases $\text{U}_4\text{O}_9$ à 100K	69
Figure 2.29 : Évolution du nombre d'agrégat COT dans les systèmes chauffés et refroidis	71
Figure 2.30 : Histogrammes des distances entre COT à 100K pour le système chauffé	72
Figure 2.31 : Histogramme des distances entre COT à 100K pour $\text{UO}_{2.234}$ refroidie	73
Figure 2.32 : Histogrammes des distances entre COT à 100K pour les phases refroidies	74
Figure 2.33 : Histogrammes des distances entre COT à 1400K des systèmes refroidi et chauffés	76
Figure 2.34 : Histogrammes des distances entre COT pour $\text{UO}_{2.15}$ refroidie à 1700K et 1800K	77



Figure 3.1 : Évolution du facteur de Boltzmann $\exp(-\beta\Delta U)$	86
Figure 3.2 : Recouvrement des deux distributions de probabilités	89
Figure 3.3 : Schéma d'un chemin reliant les ensembles A et B distincts	96
Figure 3.4 : Schéma d'un chemin lors de l'addition ou la délétion d'un atome d'oxygène	103
Figure 3.5 : Schéma d'un chemin allant dans le sens positif ou négatif du temps	106
Figure 3.6 : Schéma d'une alternance de chemin d'addition et de délétion d'un atome d'oxygène	110
Figure 3.7 : Histogramme des distances entre un atome d'oxygène et la position fluorine	114
Figure 3.8 : Schéma d'une succession de chemins lors d'une simulation multi-propositions	116
Figure 4.1 : Évolution du travail effectif calculé le long de l'insertion puis la désinsertion	121
Figure 4.2 : Évolution du potentiel chimique pour les trois potentiels à charges fixes	122
Figure 4.3 : Évolution du potentiel chimique calculé avec l'estimateur WRMC	124
Figure 4.4 : Évolution du potentiel chimique calculé avec l'estimateur WRMC, décalés	125
Figure 4.5 : Évolution du taux d'acceptation pour toutes les températures	128
Figure 4.6 : Évolution du taux d'acceptation en fonction du biais	128
Figure 4.7 : Configuration acceptée au cours du calcul d'équilibration de $\text{UO}_2 + 8 \text{ O}$	130
Figure 4.8 : Agrégats détectés dans trois configurations acceptées pour $\text{UO}_2 + 20 \text{ O}$	131
Figure 4.9 : Figures dénombrant des différents agrégats dans les boîtes	135
Figure 4.10 : Histogrammes des distances entre centres des COT pour $\text{UO}_2 + 60 \text{ O}$	138
Figure 4. 11 : Représentations de l'arrangement des COT de configurations acceptées à 1600K	139
Figure 4.12 : Histogrammes des distances entre centres des COT à 1600K	141
Figure 4.13 : Représentation de l'arrangement des COT pour $\text{UO}_2 + 55 \text{ O}$ à 1600K	142

# Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Comparaison des énergies de liaisons par $O^+$ de différents agrégats en eV/ $O^+$ .	9
Tableau 1.2 : Paramétrisation du terme 4-Buckingham issu du potentiel de Morelon.	14
Tableau 1.3 : Différents paramètres pour chacun des potentiels de paires.	15
Tableau 1.4 : Paramètres ajustés pour le potentiel SMTB-Q.	18
Tableau 2.1 : Comparaison de différents paramètres d' $UO_2$ avec différents potentiels empiriques	27
Tableau 2.2 : Récapitulatif des différents systèmes chauffés et refroidis qui sont lancés en MD.	37
Tableau 2.3 : Présentation des 3 types de COT 'multiples' rencontrés dans notre maille	40
Tableau 2.4 : Température de transition de phase de $U_4O_9$ ; $\alpha$ , $\beta$ et $\gamma$ et la phase $UO_{2+x}$	46
Tableau 2.5 : Récapitulatif des trois études menées sur les COT.	49
Tableau 2.6 : Récapitulatif des compositions des boîtes de simulation 8x8x8.	63
Tableau 2.7 : Récapitulatif des compositions des boîtes de simulation 4x4x4.	70
Tableau 3.1 : Tableau récapitulatif de l'ensemble des méthodes présentées dans cette partie.	100

# Introduction

Le combustible utilisé dans une grande partie des réacteurs à eau pressurisée (REP) est le dioxyde d'uranium  $\text{UO}_2$  enrichi à 5% en isotope  $\text{U}^{235}$ . Lors de son utilisation dans le cœur de la centrale, le combustible se trouve sous forme de pastille dans des gaines en alliage de zirconium. À la fin de vie du combustible, ces pastilles sont conservées dans les gaines et entreposées plusieurs années le temps du refroidissement avant le traitement de ces déchets, leur recyclage, l'entreposage et le stockage à très long terme. Le dioxyde d'uranium  $\text{UO}_2$  est connu pour être instable thermodynamiquement à température et pression ambiante et pour s'oxyder. Lorsque la stœchiométrie en oxygène augmente, l'oxyde d'uranium change de phase. Les phases sur-stœchiométriques connues sont, dans l'ordre d'oxydation croissante :  $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_4\text{O}_9$ ,  $\text{U}_3\text{O}_7$  puis  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Il faut s'assurer de la stabilité du matériau sur le long terme pour éviter tout accident comme une fuite du matériau combustible. Pour éviter toute exposition du combustible radioactif à l'air, et donc pour respecter des critères de sécurité, il faut une connaissance approfondie du matériau, de ses structures et ses changements de phases.

Dans cette thèse, nous explorons une partie de ce diagramme de phases pour tenter d'apporter des éléments supplémentaires à la connaissance de l'oxyde d'uranium. Nous nous intéressons uniquement aux phases comprises entre les stœchiométries  $\text{UO}_2$  et  $\text{U}_4\text{O}_9$ . Cela aux températures entre 0K et 2000K pour  $\text{U}_4\text{O}_9$  et jusqu'à la température de fusion, autour de 3000K, pour  $\text{UO}_2$ . Entre ces stœchiométries, aux basses températures, seules les deux phases  $\text{UO}_2$  et  $\text{U}_4\text{O}_9$  coexistent. Lorsque la température augmente, une transition de phase vers un domaine monophasé  $\text{UO}_{2+x}$  s'opère<sup>1</sup>.

Toute cette thèse se base sur des calculs à l'échelle atomique pour mieux comprendre l'arrangement des atomes d'oxygène dans les mailles. La méthode de modélisation la plus précise à l'échelle atomique est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette méthode va jusqu'à décrire le comportement des électrons de chaque atome. De nombreuses études en DFT ont été conduites pour étudier la structure et les propriétés des différentes phases mises en jeu à savoir  $\text{UO}_2$  et  $\text{UO}_{2+x}$ . Concernant la phase  $\text{UO}_2$  de nombreux résultats, portant sur la structure et les propriétés, ont été calculés en DFT avec précision et sont comparables aux données expérimentales<sup>2-5</sup>. La DFT est aussi utilisée pour étudier la phase  $\text{UO}_{2+x}$  en ajoutant des atomes d'oxygène à  $\text{UO}_2$  puis en établissant l'agrégat le plus stable qui se forme<sup>6-9</sup>. Dans ces études plusieurs agrégats sont trouvés stables. La précision des calculs en DFT vient néanmoins avec des points négatifs. Les calculs sont très coûteux dû à la présence des atomes d'uranium et de leurs électrons 5f. Seules des très petites boîtes de moins de 100 atomes peuvent être étudiées. Or, une maille de  $\text{U}_4\text{O}_9$  contient 828 atomes. L'étude de cette phase est donc très difficile en DFT et ne peut se faire que dans des petites boîtes ce qui peut limiter la précision des calculs<sup>6,10</sup>.

Une autre approche que la DFT consiste donc à considérer des potentiels empiriques qui sont moins précis mais bien plus rapides en temps de calculs et permettent de considérer des boîtes avec des centaines voire des milliers d'atomes. Il existe de nombreux potentiels empiriques, les plus simples étant des potentiels de paires qui comme le nom l'indique considèrent les interactions entre des paires d'atomes, et somment l'ensemble. Nous utilisons dans cette thèse les potentiels de paires de Morelon<sup>11</sup> et Yakub<sup>12</sup>. D'autres potentiels plus poussés prennent un compte un terme à N-Corps comme le potentiel de Cooper<sup>13</sup> qui est aussi employé dans ces travaux. Il existe finalement un potentiel complexe à N-Corps et permettant l'équilibration des charges nommé SMTB-Q<sup>14,15</sup> (Second

Moment Tight Binding charge eQuilibration). Ce dernier potentiel, bien que plus lourd en temps de calcul, permet une très bonne description du matériau<sup>16-18</sup>.

La transition de phase évoquée précédemment entre le domaine biphasé  $U_4O_9 + UO_2$  et le domaine  $UO_{2+x}$  aux hautes températures, ce qui la gouverne et la structure du matériau obtenu aux hautes températures sont assez peu connus. Seules des études expérimentales permettent de placer la transition de phase et les méthodes expérimentales actuelles ne permettent pas d'avoir une vision claire de la structure du matériau aux hautes températures passé cette transition. De plus, comme il a été évoqué la DFT bien que précise, présente de nombreuses limites pour l'étude du matériau en particulier pour des phénomènes comme des transitions de phases ou pour les études à température finie. C'est dans ce contexte que nous choisissons d'étudier le matériau à l'aide de potentiels empiriques pour pouvoir étudier les phases  $UO_2$  et  $UO_{2+x}$  jusqu'à  $U_4O_9$ . Nous utilisons les quatre potentiels cités ci-dessus dans la suite de la thèse. Nous allons chercher à apporter une compréhension plus approfondie des structures mises en jeu, en particulier concernant les agrégats d'oxygène formés aux différentes températures et stœchiométries. Quels sont-ils ? Quelle organisation ? Comment évoluent-ils avec la température ? Sont-ils tous les mêmes selon la stœchiométrie ? Puis concernant la transition de phase, peut-on retrouver la transition de phase expérimentale à l'aide de nos calculs ? Quels indices pointent vers son existence ? Comment calculer le potentiel chimique de nos phases ? Pour répondre à ces questions nous allons employer deux méthodes de simulations distinctes, de la dynamique moléculaire et un code de Monte Carlo.

Dans un premier temps, nous approfondissons dans une partie bibliographie les structures et propriétés des phases  $UO_2$ ,  $U_4O_9$  et de la phase  $UO_{2+x}$  aux hautes températures et les différentes transitions de phases. Nous introduisons les théories derrière les potentiels empiriques utilisés : Morelon, Yakub, Cooper et SMTB-Q. Puis, nous nous intéressons à la stabilité des différentes phases  $UO_{2+x}$  à 0K avec différents potentiels empiriques. C'est le Chapitre 1.

Dans un second temps, une exploration et caractérisation des phases en dynamique moléculaire et en température sont menées. C'est le sujet du Chapitre 2. Dans ce chapitre, plusieurs potentiels empiriques sont utilisés selon le calcul effectué.

Une première partie se concentre sur la phase stœchiométrique  $UO_2$ , dont nous reproduisons la transition superionique et la structure à l'aide du potentiel à charges variables SMTB-Q. Puis, une étude sur les stœchiométries intermédiaires comprises entre  $UO_2$  et  $U_4O_9$  est entreprise en avec SMTB-Q. Le but étant de trouver des éléments de transition de phases et de structure concernant la phase aux hautes températures  $UO_{2+x}$ . Finalement, toujours avec le même potentiel nous nous sommes intéressés à la phase  $U_4O_9$ , aux agrégats qui se forment, leur géométrie et leur arrangement. Cette étude nous a permis de proposer une nouvelle description des phases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . Tous ces calculs en SMTB-Q nous servent de références puisque ce potentiel permet la meilleure description du matériau.

Dans la deuxième partie du Chapitre 2, nous reprenons l'étude sur les stœchiométries intermédiaires entre  $UO_2$  et  $U_4O_9$  mais avec un second potentiel, celui de Yakub. Ces calculs seront conduits à la fois à pression puis à volume constant. Une comparaison des résultats obtenus à l'issue des deux calculs est faite. Cette partie montre les limites de la dynamique moléculaire pour l'étude de la transition de phase vers le domaine monophasé.

Nous avons ensuite choisi une seconde méthode de simulation pour l'étude de la transition de phase : un algorithme permettant des calculs d'énergie libre (ou de sa dérivée, le potentiel chimique) en fonction de la concentration en oxygène. Une courte introduction aux méthodes de calculs d'énergie libre est proposée dans la première partie du Chapitre 3.

Il s'avère qu'un simple algorithme de Monte Carlo Grand Canonique ne fonctionne pas avec notre matériau. En effet,  $\text{UO}_{2+x}$  étant un solide il est extrêmement coûteux d'ajouter ou retirer aléatoirement un atome d'oxygène dans la maille sans laisser les autres atomes bouger. Cette méthode ne peut donc converger dans un temps de calcul raisonnable. Pour améliorer la convergence, il s'agit alors de coupler la méthode Monte Carlo avec une méthode dynamique, ce qui permet aux atomes de bouger et au système de relaxer. La proposition faite est alors d'insérer à un emplacement aléatoire un atome d'oxygène mais cela progressivement tout en laissant les autres atomes environnants bouger à l'aide d'une dynamique moléculaire. Cette méthode est basée sur des chemins décrivant l'ajout (ou le retrait) progressif d'un atome. Nous exposons la théorie derrière cette méthode dans la deuxième partie du Chapitre 3. Nous l'appelons Monte Carlo des Chemins (MCC). Nous décrivons l'implémentation de cet algorithme et les améliorations apportées pour aboutir à une convergence optimale. Initialement, nous voulions utiliser le potentiel empirique le plus adapté à notre matériau pour faire nos calculs en MCC. Il s'agissait du potentiel à charges variables SMTB-Q que nous avons aussi employé pour l'étude en dynamique moléculaire. Malheureusement, des problèmes numériques ont été rencontrés de même qu'un temps de calcul très long. Nous avons été amené à considérer les autres potentiels empiriques à charges fixes, moins complexes, plus rapides en temps de calcul. Ce sont finalement avec ceux-ci que tous nos calculs en MCC ont été lancés.

Finalement, nous exposons dans le quatrième et dernier chapitre les résultats obtenus avec le code Monte Carlo des Chemins appliqué à  $\text{UO}_{2+x}$  : les évolutions du potentiel chimique en fonction de la stœchiométrie et de la température, les informations sur les phases que nous avons pu tirer, quels agrégats les constituaient et comment ceux-ci se formaient et s'arrangeaient. Nous discutons de ce qu'apporte ce code et comparons brièvement nos résultats aux calculs de DM. Puis, nous concluons quant à l'efficacité du code et exposons les perspectives pour continuer ces travaux de recherche et l'exploration de ce matériau.

# Chapitre 1 – Bibliographie

## Partie I – Structures et propriétés de l'oxyde d'uranium stœchiométrique et sur-stœchiométrique

Dans cette partie nous abordons ce qui est connu du matériau  $\text{UO}_{2+x}$  avec  $0 \leq x \leq 0.234$ . Dans un premier temps nous étudions l'oxyde d'uranium stœchiométrique, puis les phases sur-stœchiométriques et finalement la phase  $\text{U}_4\text{O}_9$ .

### 1. 1. Structure et propriétés superioniques de l'oxyde d'uranium stœchiométrique

#### 1. 1. 1. La structure fluorine de $\text{UO}_2$

Le dioxyde d'uranium noté  $\text{UO}_2$  présente une structure fluorine. Le groupe d'espace du matériau est  $Fm\bar{3}m$ . Les atomes d'uranium sont disposés en cubique face centrées (c.f.c) et les atomes d'oxygène en cubique simple (c.s). Ils occupent les sites tétraédriques du réseau c.f.c d'uranium. Une autre façon de décrire la maille est que les atomes d'uranium occupent les sites 4a en position 0 0 0 et les atomes d'oxygène occupent les sites 8c aux positions  $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$ . La maille conventionnelle d' $\text{UO}_2$  est constituée de 12 atomes : quatre atomes d'uranium et huit atomes d'oxygène. Sur la figure 1.1 sont présentés la structure fluorine et une maille élémentaire à 12 atomes d' $\text{UO}_2$ . La maille étant cubique, seul un paramètre de maille suffit à la décrire, il est égal à  $5.47\text{\AA}$  à température ambiante. Le cristal est considéré ionique et la liaison U-O est considérée iono-covalente. La charge formelle portée par les atomes d'oxygène est -2 et par celle par les atomes d'uranium est +4. L'ionicté de Pauling de la liaison U-O du matériau est de 0.67. Les travaux de J. K. Fink<sup>19</sup> ont permis de recenser les propriétés physique, thermodynamique et de transport du matériau.

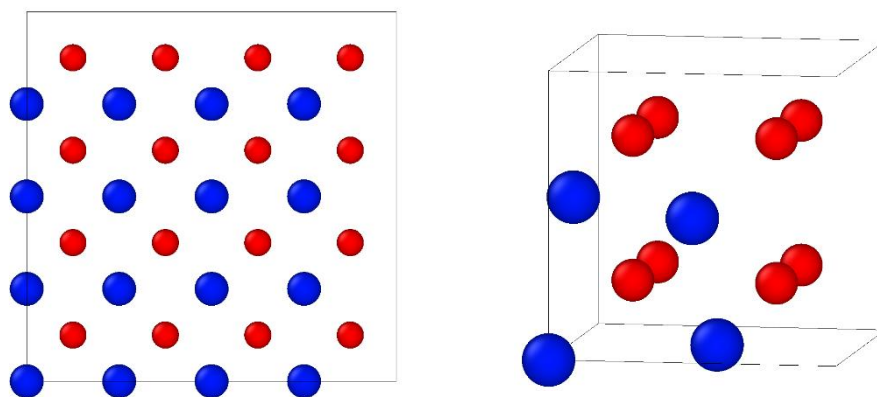


Figure 1.1 : Représentation schématique d'une maille d' $\text{UO}_2$ , en particulier de la maille élémentaire (schéma à droite). Les atomes d'uranium sont en bleu et les atomes d'oxygène en rouge.

#### 1. 1. 2. Formation d'une phase superionique

Il est connu qu'au-delà de 2400K le matériau présente une transition de Bredig<sup>20</sup>. Cette transition superionique est due à la formation de paires de Frenkel d'oxygène<sup>21</sup>. Lorsque la température augmente les atomes d'uranium restent dans leur position initiale fluorine et les atomes d'oxygène

diffusent en dehors de ces sites et deviennent quasi liquide. Un témoin de cette transition est un pic observé dans l'évolution des capacités thermiques  $C_p$  en fonction de la température : à la température de la transition de Bredig, la courbe a une forme lambda.

Lorsque la température continue d'augmenter, la fusion du matériau est atteinte autour de 3120K<sup>22</sup>.

Dans le chapitre suivant, nous étudions en détail cette transition superionique à l'aide d'un potentiel à charge variable et le comparons à des études faites avec des potentiels de paires.

## 1. 2. Les différentes phases de l'oxyde d'uranium sur-stœchiométrique

### 1. 2. 1. Le diagramme de phases

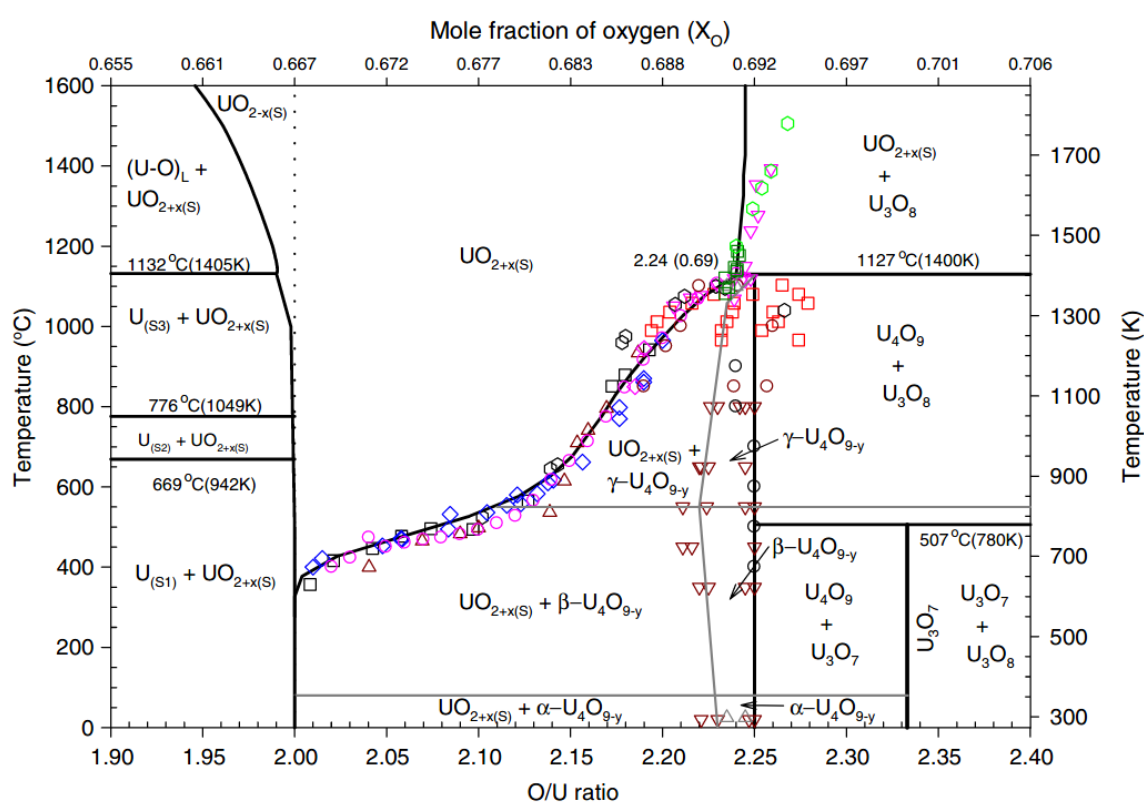


Figure 1.2 : Diagramme de phase de  $UO_{2+x}$  extrait de l'article de J.D. Higgs et al.<sup>1</sup>

Les phases sur-stœchiométriques qui se forment lors de l'oxydation de  $UO_2$  sont  $U_4O_9$  et  $U_3O_7$  qui gardent une structure fluorine. Puis  $U_3O_8$  qui est thermodynamiquement stable mais ne présente plus une structure fluorine. Ce changement de structure de  $U_3O_8$  génère une dilatation du matériau. Cette dilatation est non voulue pour l'entreposage du matériau dans les gaines car dangereuse, pouvant entraîner une fissuration de la gaine et un relâchement des produits de fission, des actinides. Pour une meilleure connaissance des mécanismes mis en jeu, l'étude du diagramme de phase est essentielle.

Dans cette thèse nous nous concentrons uniquement sur la partie  $UO_2 - U_4O_9$  du diagramme présenté en figure 1.2 proposé par J. D. Higgs et al.<sup>1</sup>. La phase  $U_4O_9$  est la phase d'oxydation obtenue à la stœchiométrie O/U=2.234375, soit  $U_{256}O_{572}$ . Pour simplifier les notations, dans la suite nous employons 2.234 pour désigner la stœchiométrie 2.234375. Cette phase est constituée d'agrégats d'oxygène



appelés cuboctaèdres (COT). Ceux-ci sont organisés dans la maille. Nous reviendrons dans la suite sur l'étude de cette phase en détails.

Concernant le diagramme de phase aux stœchiométries d'intérêt, plusieurs observations peuvent être faites. Aux basses températures un domaine biphasé constitué de  $\text{UO}_2$  et  $\text{U}_4\text{O}_9$  est détecté. Cela pour toutes les stœchiométries intermédiaires entre 2 et 2.234. Aucune autre phase n'apparaît dans ce domaine de température. Lorsque la température augmente, une transition de phase s'effectue et un domaine monophasé appelé  $\text{UO}_{2+x}$  apparaît. La température de transition dépend de la stœchiométrie. Ce sont uniquement des mesures expérimentales ou des modèles basés sur des données expérimentales qui ont permis de placer ladite transition de phase. La complexité du matériau rend difficile toute étude en simulation, mais ce sont typiquement ces études qui pourraient apporter des pistes de compréhension quant à la réorganisation des atomes d'oxygène lors de cette transition. De plus, la phase aux hautes températures monophasée  $\text{UO}_{2+x}$  est largement méconnue. De nombreuses études ont été menées pour déterminer l'organisation des atomes d'oxygène dans cette phase. Dans la suite nous présentons certaines de ces hypothèses.

## 1. 2. 2. Les défauts ponctuels et agrégats d'oxygène dans $\text{UO}_{2+x}$

Le dioxyde d'uranium est instable à température ambiante et s'oxyde. Ce surplus d'oxygène se traduit par l'ajout de interstitiels isolés ou d'agrégats d'oxygène dans la maille sous-jacente qui reste fluorine. C'est-à-dire que les atomes d'uranium gardent leur emplacement en cubique face centrées, les atomes d'oxygène restent en cubique simple et des agrégats d'oxygène se forment dans cette structure. Leur formation modifie localement l'arrangement des atomes d'oxygène présents.

Lorsque des atomes d'oxygène sont ajoutés dans la maille, cela revient à ajouter des charges -2. Pour contrebalancer cet excédent de charges négatives, les atomes d'uranium changent de valence. De nombreux articles théoriques et expérimentaux discutent de la valence des atomes d'uranium dans l'oxyde d'uranium sur-stœchiométrique, +4, +5 ou +6<sup>10,23-25</sup>. Il a été admis par F. Garrido et al.<sup>25</sup> à l'aide de mesures en diffraction de neutron que la valence +6 n'existe pas et reconfirmé par G. Leinders et al.<sup>26</sup> que seules les valences +4 et +5 étaient présentes. C'est en particulier autour de l'agrégat d'oxygène que la valence est modifiée et devient +5, dans le but de compenser les charges négatives ajoutées localement<sup>27,28</sup>. Cela entraîne une attraction plus importante entre les ions chargés  $\text{U}^{5+}$  et  $\text{O}^{2-}$  et donc des liaisons plus courtes entre les atomes d'oxygène et d'uranium. C'est pour cela qu'une contraction de volume est observée lorsque la stœchiométrie augmente. Elle induit une densification du matériau sur-stœchiométrique dû à la formation des agrégats d'oxygène.

Il y a quatre défauts ponctuels possibles dans  $\text{UO}_{2+x}$  : des interstitiels d'oxygène  $\text{O}_i$ , des interstitiels d'uranium  $\text{U}_i$  ou des lacunes d'oxygène  $\text{V}_\text{O}$  ou d'uranium  $\text{V}_\text{U}$ . Les défauts ponctuels majoritaires dans l'oxyde d'uranium sur-stœchiométrique sont les interstitiels d'oxygène et les lacunes d'uranium. À l'aide de mesures de dilatation L. Desgranges et al.<sup>29</sup> ont montré que la concentration d'interstitiels d'oxygène était 100 fois supérieure aux lacunes d'uranium dans l'oxyde sur-stœchiométrique. À des stœchiométries proches de 2 et aux températures inférieures à 1300K, des études en DFT ont montré que les lacunes d'uranium étaient le défaut majoritaire. En revanche, aux hautes températures et aux stœchiométries élevées en oxygène c'était l'interstitiel d'oxygène (isolé ou en cluster) qui primait<sup>17,30</sup>. Une autre étude en DFT de F. Bruneval et al.<sup>31</sup> a montré que les lacunes d'uranium diffusent très peu ce qui explique les différences entre observations expérimentales où les interstitiels d'oxygène sont majoritaires et la DFT où se sont les lacunes d'uranium. Il est possible que les deux défauts soient

présents mais comme la diffusion des lacunes d'uranium est faible, ce sont les interstitiels d'oxygène qui sont visibles expérimentalement. Dans l'article de F. Bruneval et al., le modèle correspondant le mieux aux observations expérimentales est donc celui ne considérant que les interstitiels d'oxygène. Puisque notre étude se focalise principalement sur le dioxyde d'uranium sur-stœchiométrique entre  $\text{UO}_2$  et  $\text{U}_4\text{O}_9$  pour les températures entre 0 et 2000K, nous considérons dans la suite que les interstitiels d'oxygène sans nous préoccuper des lacunes d'uranium.

En plus des défauts ponctuels, un grand nombre d'agrégats d'oxygène est envisagé pour décrire la phase  $\text{UO}_{2+x}$ . Ceux-ci peuvent être constitué avec deux ( $I_2^X$ , l'agrégat de Willis 2:2:2), trois ( $I_3^X$ ), quatre ( $I_4^X$ ,  $I_4^C$ ) ou cinq interstitiels ( $I_5^X$ ,  $I_5^C$ ,  $I_5^{CX}$ ). Les figures 1.3 et 1.4 montrent des représentations de tous ces agrégats.

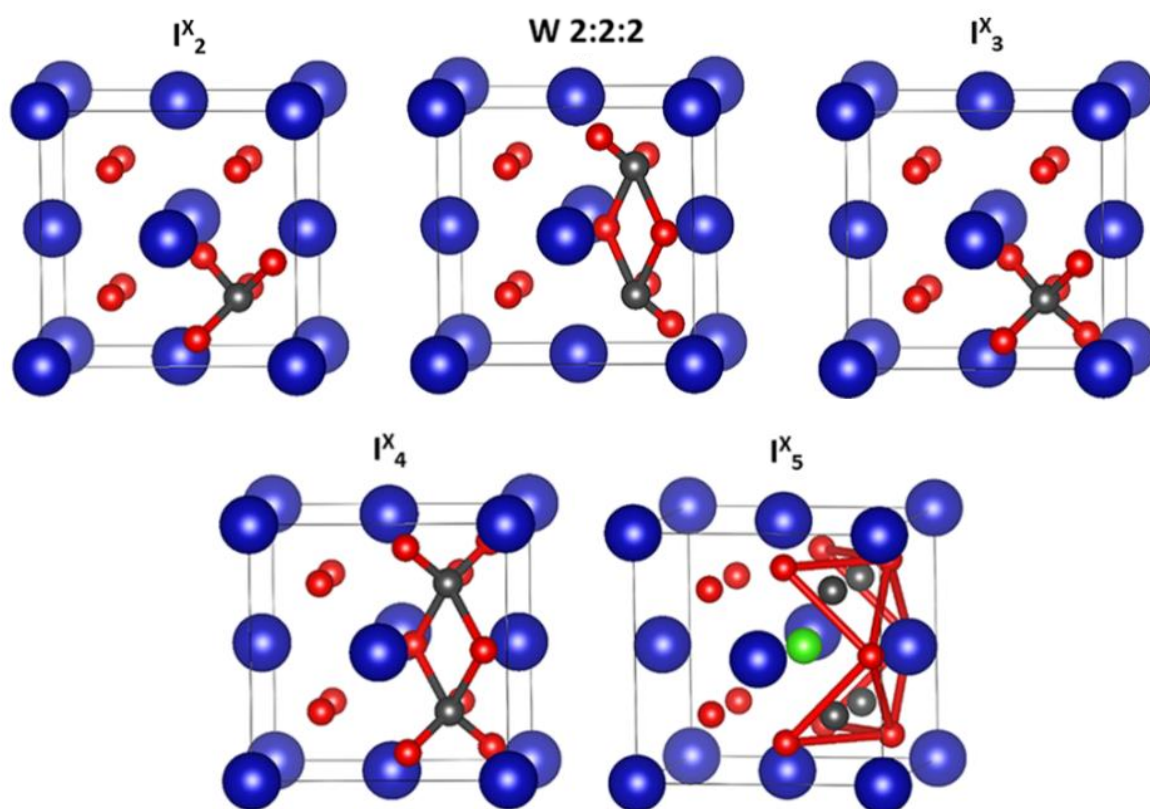


Figure 1.3 : Représentations des différents agrégats dans  $\text{UO}_{2+x}$  extraites de l'article de A. Soulié<sup>16</sup>. Les atomes bleus sont les uranium, les rouge sont les oxygène, les gris sont les lacunes d'oxygène formées et l'atome central d'oxygène est mis en évidence en vert.

Expérimentalement l'agrégat de Willis, aussi appelé 2:2:2 permettait d'ajuster les diffractogrammes expérimentaux obtenus<sup>32</sup>. Néanmoins, une étude en DFT+U a montré que cet agrégat était instable et que c'était plutôt l'assemblage de split quad-interstitiel ( $I_4^X$ ) qui était l'agrégat le plus stable<sup>33</sup>. Une autre étude trouve que ce sont des chaînes d'agrégats 2:2:2 qui sont les plus stables pour les stœchiométries U/O supérieures à 2.125<sup>8</sup>. Cette chaîne se dissocie ensuite aux faibles stœchiométries pour donner l'agrégat  $I_2^X$ . Chen et al.<sup>34</sup> trouvent l'agrégat  $I_5^C$  qui est le cuboctaèdre symétrique, comme le plus stable. Ce même agrégat avait aussi été proposé par Bevan et al comme l'agrégat dans la phase  $\beta\text{-U}_4\text{O}_9$  à l'aide de diffraction de neutron<sup>35</sup>. La thèse expérimentale de Y. Ma<sup>36</sup> cherchait à explorer la phase  $\text{UO}_{2+x}$  aux hautes températures aux stœchiométries  $\text{UO}_{2.07}$  et  $\text{UO}_{2.16}$ . Cela avec de la diffraction de neutron et des calculs de PDF (pair distribution function) puis un affinement de Rietveld. Les

résultats issus de  $\text{UO}_{2.07}$  étaient peu concluant, la quantité d'oxygène étant trop diluée pour différencier le type d'agrégat sur les PDF. Dans la phase  $\text{UO}_{2.16}$  aux hautes températures les PDF obtenus sont cohérents avec la présence d'agrégats d'oxygène  $I_5^{CX}$ , ou encore avec les agrégats de Willis 2:2:2 mais suite à l'affinement Rietveld, ce sont les cuboctaèdres  $I_5^{CX}$  qui sont confirmés. Les PDF ne permettaient pas d'extraire des informations déterminantes concernant ces phases, même s'ils permettaient de donner des pistes concernant les agrégats présents.

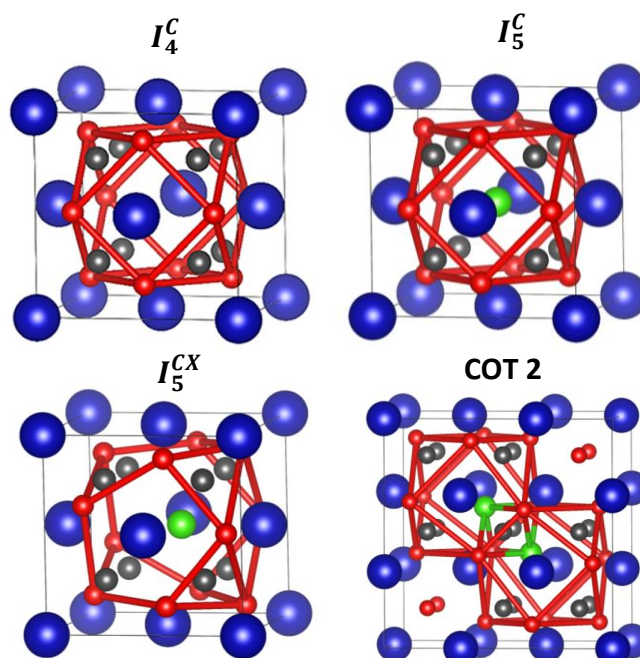


Figure 1.4 : Représentation des différents agrégats de type COT extraits de l'article de A. Soulié<sup>16</sup>. Les atomes bleus sont les uranium, les rouge sont les oxygène, les gris sont les lacunes d'oxygène formées et l'atome central d'oxygène est mis en évidence en vert.

	$I_4^C$	$I_5^C$	$I_5^{CX}$	COT 2
$\Delta nO$	4	5	5	6
Andersson et al.	0.28	0.03	-	-
Chen et al.	0.37	-0.31	-	-
Crocombette et al.	-0.4	-0.5	-	-
Bruneval et al.	-	-0.78	-	-
Soulié et al. SMTBQ 2x2x2	-0.27	-0.474	-	-
Soulié et al. SMTBQ 10x10x10	-0.545	-0.728	-0.808	-0.805

Tableau 1.1 : Comparaison des énergies de liaisons par  $O^+$  de différents agrégats en  $eV/O^+$ . Les valeurs des énergies sont tirées des travaux de Andersson et al.<sup>33</sup>, Chen et al.<sup>34</sup>, Crocombette et al.<sup>9</sup>, Bruneval et al.<sup>31</sup>, Soulié et al.<sup>16,37</sup>

Tous ces exemples montrent que de nombreuses hypothèses sont possibles pour expliquer la structure encore inconnue de la phase  $\text{UO}_{2+x}$ . Un point important à noter est que la DFT+U étant très coûteuse en temps de calcul, seules de petites boîtes peuvent être étudiées. Une variabilité des résultats selon l'étude s'installe donc et différents agrégats sont considérés comme étant les plus stables dépendant de l'étude.

Différentes études expérimentales s'accordent à dire que le cuboctaèdre (COT) est stable. C'est l'agrégat constitutif de la phase  $U_4O_9$ . C'est pour cela que nous avons choisi de nous concentrer uniquement sur les agrégats d'oxygène du type COT. C'est-à-dire les agrégats  $I_5^C$ ,  $I_5^{CX}$ ,  $I_4^C$  et COT 2.

- $I_5^C$  est le COT parfaitement symétrique. Il contient 13 atomes dont 8 déjà présents dans la maille, il suffit donc d'ajouter 5 atomes d'oxygène pour former cet agrégat.
- $I_5^{CX}$  est le COT  $I_5^C$  dont le centre est décalé et les quatre atomes au bord de l'agrégat subissent une rotation de  $22.5^\circ$ . De même que précédemment seuls 5 atomes d'oxygène sont nécessaires pour sa formation.
- $I_4^C$  est l'agrégat symétrique  $I_5^C$  sans l'atome central. Ici, l'atome central est décompté, il faut donc 4 atomes pour former cet agrégat.
- COT 2 est un enchevêtrement de deux COT qui a uniquement été détecté en simulation avec SMTB-Q par A. Soulié. Il a été vu que seul 6 atomes supplémentaires sont nécessaires pour sa formation.

Ces quatre agrégats sont présentés ci-dessous dans la figure 1.4. Plusieurs études en DFT ou en potentiel empirique ont calculé l'énergie de liaison de ces agrégats. L'énergie de liaison d'un agrégat est définie telle que :

$$E_\ell(\text{Agrégat}) = E(\text{Agrégat}) - \Delta nO \times E(O_I) + (\Delta nO - 1) \times E_{parf}$$

Où  $E(\text{Agrégat})$  est l'énergie de la boîte contenant l'agrégat d'oxygène,  $E(O_I)$  est l'énergie de la boîte constitué d'un interstitiel isolé d'oxygène,  $E_{parf}$  est l'énergie d'une boîte parfaite sans défaut et  $\Delta nO$  est le nombre d'atomes d'oxygène qu'il faut ajouter dans la maille parfaite pour former l'agrégat. Avec cette convention plus l'énergie de liaison est faible, plus l'agrégat est stable. Si elle est négative alors l'agrégat est plus favorable que les interstitiels isolés et devrait se former spontanément. En divisant l'énergie de liaison par  $\Delta nO$ , l'énergie de liaison par oxygène ajouté est définie. Les énergies de liaison par oxygène supplémentaire calculées dans différentes études sont rassemblées dans le tableau 1.1. Selon les études en DFT, une variabilité de l'énergie de liaison pour de mêmes agrégats est observée. Ceci est dû aux paramètres choisis pour le calcul en DFT. L'étude en potentiel empirique SMTB-Q présente aussi une variabilité en fonction de la taille de boîte comme on peut le voir sur le tableau les énergies diffèrent selon si le calcul est fait dans une boîte  $2 \times 2 \times 2$  ou  $10 \times 10 \times 10$ . Une attention particulière est donc apportée au choix de la taille de boîtes.

Toutes ces données tendent à dire que la structure  $UO_{2+x}$  est donc encore largement méconnue.

### 1. 3. La phase $U_4O_9$

#### 1. 3. 1. Présentation de la structure à 0K

La phase  $U_4O_9$  est caractérisée par un agrégat principal qui est le COT et son arrangement particulier dans la maille. C'est Bevan et al. qui a proposé cette structure qui permettait un accord avec les résultats expérimentaux de son étude de diffraction de neutrons<sup>35</sup>. La maille conventionnelle de la phase  $U_4O_9$  est une maille  $4 \times 4 \times 4$  d' $UO_2$  contenant 12 COT. Elle contient alors 828 atomes dont 256 uranium et 572 oxygène. Parmi ces atomes d'oxygène, 12 COT  $\times$  13 = 156 oxygène constituent les agrégats COT, nous rappelons en effet qu'il faut 13 oxygène pour former un COT. La figure 1.5 permet de visualiser une maille d' $U_4O_9$  avec les oxygène participant aux COT mis en évidence en vert.

A l'aide du potentiel SMTB-Q, la structure relaxée de  $U_4O_9$  a été obtenue à 0K par A. Soulié et al.<sup>16</sup>. L'agrégat constitutif est  $I_5^{CX}$ . Comme il a été dit cet agrégat présente un centre décalé et une rotation des 4 atomes d'oxygène en comparaison à l'agrégat  $I_5^C$  qui est parfaitement symétrique. Ces éléments sont visibles sur la figure 1.5, l'agrégat n'est pas symétrique, les centres décalés dans une direction différente selon le COT concerné et 4 atomes ont subi une rotation.

L'arrangement spécifique des  $I_5^{CX}$  dans  $U_4O_9$  à 0K est illustré sur la figure 1.5. Deux distances permettent de caractériser la phase  $U_4O_9$ . Ces distances sont celles séparant les centres de deux COT de type  $I_5^{CX}$  : la distance entre premiers voisins et celle entre seconds voisins. La distance entre premiers voisins est  $\frac{1}{2}\langle 321 \rangle a_0 = 1.87a_0$ . Un COT possède 8 premiers voisins. La distance aux seconds voisins est  $\frac{1}{2}\langle 420 \rangle a_0 = 2.24a_0$  et un COT possède 4 seconds voisins. La figure 1.6 montre uniquement les centres des COT et leur disposition dans une maille de  $U_4O_9$ . Ces emplacements caractéristiques pour les COT sont nommés dans la suite 'sites  $U_4O_9$ '.

De plus, il a été trouvé que les centres des  $I_5^{CX}$  s'orientent de façon organisée au sein de la maille. Les décalages spécifiques des centres permettent de regrouper les 12 COT en trois familles de 4 COT, selon

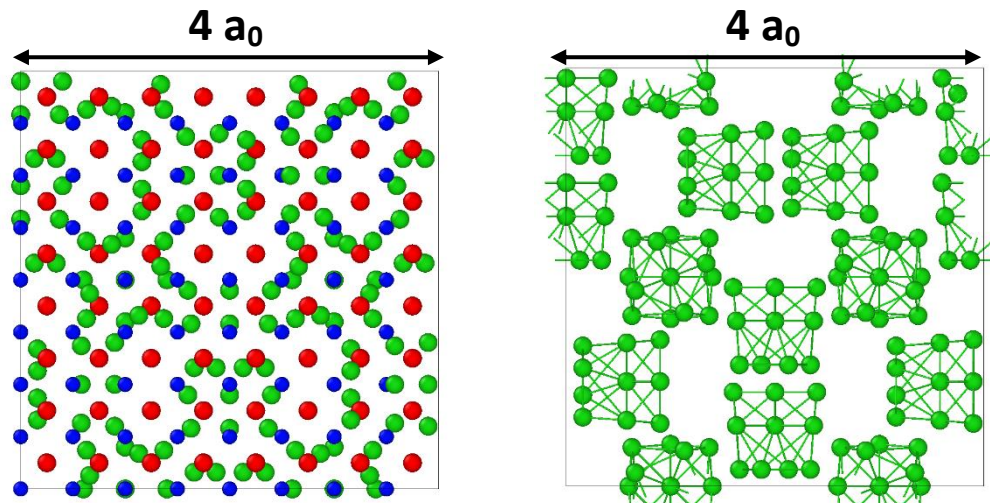


Figure 1.5 : Maille  $U_4O_9$  avec 12 COT à 0K issue d'une relaxation avec le potentiel SMTB-Q. Les atomes bleus sont les uranium, les rouge sont les oxygène ne participant pas aux agrégats et les verts sont les atomes d'oxygène formant des COT. Sur la figure de droite, seuls les COT sont représentés et les liaisons sont mises pour distinguer les agrégats et mettre en évidence le décalage des centres et la rotation des atomes: l'agrégat  $I_5^{CX}$ .

les seconds voisins<sup>16,37</sup>. Nous précisons l'orientation de ces décalages et leur évolution en température dans une étude approfondie de la phase  $U_4O_9$  dans le chapitre 2.

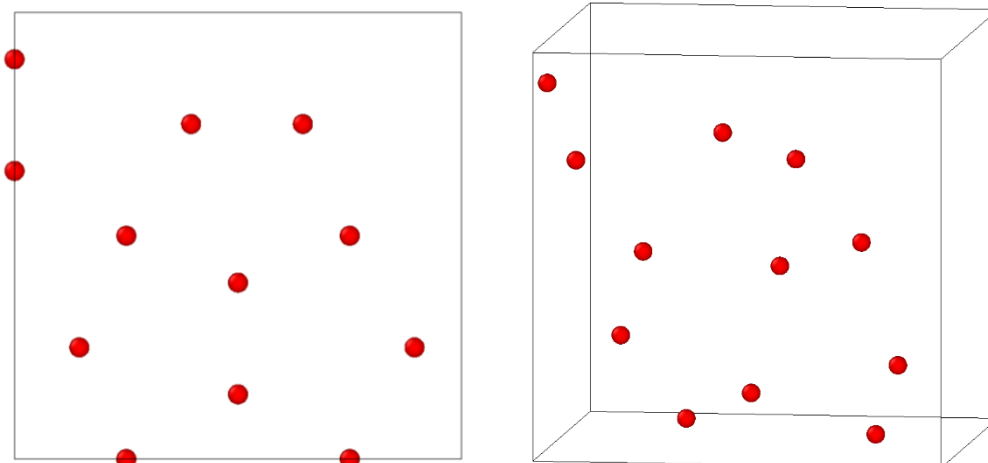


Figure 1.6 : Arrangement et emplacement des centres des COT de  $U_4O_9$  dans la maille. Deux vues sont proposées.

### 1. 3. 2. Les différentes phases de $U_4O_9$ en température

En dessous de 1400K, trois phases de  $U_4O_9$  sont détectées selon la température. En dessous de 350K c'est la phase  $\alpha$  qui est détectée, puis de 350K à 825K, la phase  $\beta$  et finalement de 825K à 1400K la phase  $\gamma$ <sup>38</sup>. Au-delà de 1400K, le matériau passe dans le domaine monophasé  $UO_{2+x}$  ce qui est confirmé par le diagramme de phase de J. D. Higgs and al. en figure 1.2. Cette phase est considérée désordonnée. Il est supposé que c'est l'organisation est la géométrie du COT qui joue sur ces phases et les transitions<sup>28</sup>. Cette affirmation est approfondie dans le chapitre 2.

La phase  $\alpha$  est rhomboédrique de symétrie  $R3c$  avec un angle  $\alpha$  de  $90.078^\circ$  d'après les mesures de Belbeoch et al.<sup>39</sup>. La phase  $\beta$  est, elle, cubique<sup>40</sup> et de symétrie plus élevée  $I\bar{4}3d$  de même que la phase  $\gamma$ . Ces trois phases ont été étudiées expérimentalement et théoriquement. Même si les mécanismes dictant les transitions de phases sont encore assez peu connus, les phases le sont davantage. En revanche, la dernière transition de phase vers le domaine monophasé  $UO_{2+x}$  et la phase désordonnée correspondante sont toujours méconnues. Nous avons présenté dans la partie précédente les hypothèses concernant les agrégats potentiellement présents de cette phase. Nous avons cherché à préciser l'organisation de ces différentes phases et les mécanismes mis en jeu lors des transitions dans le chapitre 2.

En conclusion, nous avons vu les différentes phases du diagramme de phases d' $UO_{2+x}$ . Aux basses températures le diagramme est biphasé avec les phases  $UO_2$  et  $U_4O_9$  qui coexistent. Selon la température la phase  $U_4O_9$  peut être  $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$ . Ces trois phases sont caractérisées par les agrégats COT qui les constituent. Aux hautes températures, passé la transition de phase, un domaine monophasé  $UO_{2+x}$  est retrouvé. L'organisation de cette phase et les agrégats présents selon la température et la stœchiométrie sont largement méconnus encore, même si de nombreuses études ont apporté diverses hypothèses quant à leur nature et organisation.

## Partie II – Présentation des potentiels empiriques et étude des agrégats avec les différents potentiels

Cette seconde partie est consacrée au développement de la théorie derrière les potentiels empiriques que nous utilisons dans nos calculs. Trois potentiels à charges fixes sont utilisés : Morelon, Yakub et Cooper et un dernier potentiel à N-corps à charges variables du second moment : SMTB-Q. Nous présentons dans un premier temps les modèles et équations gouvernant ces potentiels, puis la paramétrisation choisie à l'aide de données expérimentales. Cela pour les potentiels à charges fixes d'abord, et pour SMTB-Q dans un second temps. Finalement, une étude de la stabilité des phases  $\text{UO}_2$  -  $\text{U}_4\text{O}_9$  avec les différents potentiels à charges fixes est exposée et comparée à celle faite avec le potentiel SMTB-Q.

### 1. 4. Les potentiels empiriques

#### 1. 4. 1. Présentation générale

Nous utilisons dans nos calculs en dynamique moléculaire et Monte Carlo, quatre potentiels empiriques différents. Nous présentons dans la suite la théorie derrière ces potentiels, leur paramétrisation et ajustement. Tous les potentiels présentés sont ajustés sur les données expérimentales de l'oxyde d'uranium stœchiométrique  $\text{UO}_2$ .

Les potentiels de paires simples sont ceux de Morelon<sup>11</sup> et de Basak<sup>41</sup>. Pour ce dernier nous utilisons la paramétrisation faite par Yakub<sup>12</sup>. Le potentiel de Cooper<sup>13</sup> est un potentiel à charges fixes constitué d'un terme de paires auquel est ajouté une contribution à N-Corps. Trois publications étudient en détails la capacité des potentiels de paires de Morelon, Basak et Yakub à reproduire les caractéristiques de  $\text{UO}_2$ <sup>42-44</sup>. Ces potentiels de paires se placent dans l'approximation des ions rigides avec des interactions de paires uniquement et des atomes à charges fixes. Le potentiel de Cooper qui lie un potentiel de paires avec un potentiel à N-corps permet la prise en compte des charges des ions. L'avantage des potentiels à charges fixes sont qu'ils permettent des calculs rapides. Le dernier potentiel est le potentiel SMTB-Q qui est à charges variables. L'équilibration des charges est lourde mais permet de prendre en compte une variation locale de l'ionicté, ce qui permet de meilleurs résultats.

Un point à soulever est la charge des boîtes de simulation avec ces potentiels que nous utilisons dans la suite. Pour les 4 potentiels utilisés la valence des atomes d'uranium est  $\text{U}^{4+}$ . Le changement de valence vers  $\text{U}^{5+}$  ne se fait dans aucun des potentiels de paires, ni même dans le potentiel à charges variables SMTB-Q. Nous ne nous attendons donc pas à ce que la contraction de volume de maille attendue se produise, et le volume de nos boîtes est faussé par cela. Par ailleurs, nous avons programmé le code de Monte Carlo à volume constant, NVT, par souci de simplicité (cf. Chapitre 3). Nous voulions adapter ensuite la méthode en NPT mais n'avons pas eu le temps d'aboutir à cette version.

Concernant les boîtes calculées en SMTB-Q, elles sont de charge totale nulle. Celles avec les potentiels de paires de Morelon, Yakub et Cooper ne sont pas chargées puisque nous ne considérons que la partie d'espace réel du potentiel sans sommation d'Ewald.



## 1. 4. 2. Construction des différents potentiels

### Morelon

Le potentiel de Morelon peut se découper en trois types d'interactions, les interaction cation-cation, les interactions anion-cation et celles anion-anion. Les cations sont les atomes d'uranium et les anions ceux d'oxygène.

Le terme permettant de décrire les interactions cation-anion est constitué d'un terme de Coulomb qui rend compte des interactions longue portée et d'un terme de Buckingham rendant compte des interactions à courte portée caractérisées par un rayon de coupure. Le terme peut alors s'écrire de la façon suivante :

$$V_{U-O}(r) = \frac{Q_U Q_O}{4\pi\epsilon_0 r} + A_{UO} e^{-r/\rho_{UO}} - \frac{C_{UO}}{r^6}$$

Les paramètres  $A_{UO}$ ,  $\rho_{UO}$  et  $C_{UO}$  sont des paramètres ajustables dont les valeurs pour le potentiel de Morelon sont indiquées dans le tableau 1.3.

Le terme décrivant les interactions entre les atomes d'uranium est un simple terme de Coulomb tel qu'écrit dans l'équation ci-dessous.

$$V_{U-U}(r) = \frac{Q_U Q_U}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Ce terme à longue portée suffit puisqu'il est supposé que les atomes d'uranium restent suffisamment éloignés les uns des autres pour négliger le terme à courte portée.

Polynôme d'ordre trois			
$b_0$ (eV)	$b_1$ (eV. Å <sup>-1</sup> )	$b_2$ (eV. Å <sup>-2</sup> )	$b_3$ (eV. Å <sup>-3</sup> )
42.713	-55.29	22.998	-3.1212

Polynôme d'ordre cinq					
$a_0$ (eV)	$a_1$ (eV. Å <sup>-1</sup> )	$a_2$ (eV. Å <sup>-2</sup> )	$a_3$ (eV. Å <sup>-3</sup> )	$a_4$ (eV. Å <sup>-4</sup> )	$a_5$ (eV. Å <sup>-5</sup> )
479.955	-1372.53	1562.223	-881.968	246.435	-27.245

Tableau 1.2 : Paramétrisation du terme 4-Buckingham issu du potentiel de Morelon<sup>11</sup>.

Le dernier terme décrit les interactions entre les atomes d'oxygène. Pour décrire les interactions anion-anion à courte portée avec un terme de Buckingham, il y a un risque que le terme en  $-1/r^6$  devienne très grand lorsque les oxygène sont proches. Pour éviter une discontinuité dans le potentiel, un terme par intervalles est défini et se nomme 4-Buckingham :



$$V_{O-O}(r) = \frac{Q_O Q_O}{4\pi\epsilon_0 r} + \begin{cases} A_{OO} e^{-r/\rho_{OO}} & 0 < r \leq 1.2 \text{ \AA} \\ \text{polynôme d'ordre 5} & 1.2 < r \leq 2.1 \text{ \AA} \\ \text{polynôme d'ordre 3} & 2.1 < r \leq 2.6 \text{ \AA} \\ -\frac{C_{OO}}{r^6} & 2.6 \text{ \AA} < r \end{cases}$$

Dans cette équation les paramètres ajustables sont les coefficients polynômiaux, et les paramètres  $A_{OO}$ ,  $\rho_{OO}$  et  $C_{OO}$  qui sont décrits dans les tableaux 1.2 et 1.3 respectivement.

Le potentiel de Morelon est ajusté sur le paramètre de maille et l'énergie de formation et migration des défauts. En ajustant de la sorte, l'accord avec les données expérimentales est satisfaisant concernant les énergies des défauts et la diffusion des atomes d'oxygène dans la phase superionique. Et pour les autres données comme la capacité thermique, la dilatation thermique, la variation d'enthalpie, la concordance est correcte et équivalente aux autres méthodes d'ajustement avec cette forme de potentiel.

	$Q_U$	$Q_O$	$A_{UU} \text{ (eV)}$	$A_{UO} \text{ (eV)}$	$A_{OO} \text{ (eV)}$	$\rho_{UU} \text{ (\AA)}$	$\rho_{UO} \text{ (\AA)}$	$\rho_{OO} \text{ (\AA)}$
Morelon	3.227552	-1.613626	-	566.49	11272.6	-	0.4202	0.1363
Yakub	2.2208	-1.1104	187.03	432.18	883.12	0.3422	0.3422	0.3422
Cooper	2.2208	-1.1104	18600	448.779	830.283	0.2747	0.3878	0.3529

	$C_{OO} \text{ (eV. \AA}^6\text{)}$	$D_{UO} \text{ (eV)}$	$B_{UO} \text{ (\AA}^{-1}\text{)}$	$r_c \text{ (\AA)}$
Morelon	134	-	-	-
Yakub	3.996	0.5055	1.864	2.738
Cooper	3.8843	0.6608	2.058	2.381

	$G_u \text{ (eV. \AA}^{1.5}\text{)}$	$G_o \text{ (eV. \AA}^{1.5}\text{)}$	$n_u \text{ (\AA}^5\text{)}$	$n_o \text{ (\AA}^5\text{)}$
Cooper	1.806	0.690	3450.995	106.856

Tableau 1.3 : Différents paramètres pour chacun des potentiels de paires<sup>11-13</sup>.

## Yakub

La forme de ce potentiel est proposée par Basak. L'ajustement que nous choisissons est celui fait par Yakub. Le potentiel de Basak est aussi un potentiel de paires très similaire à celui de Morelon. La différence est qu'un terme de Morse est ajouté qui permet de modéliser les interactions U-O. La forme générale du potentiel est donnée par la somme du terme de Coulomb pour les longues portées, du terme de Buckingham et Morse pour les courtes portées. Il est à noter que le terme de Morse s'annule pour les interactions O-O et U-U. La formule générale est donc :

$$V_{\alpha\beta}(r) = \frac{Q_\alpha Q_\beta}{4\pi\epsilon_0 r} + A_{\alpha\beta} e^{-r/\rho_{\alpha\beta}} - \frac{C_{\alpha\beta}}{r^6} + D_{\alpha\beta} [e^{-2B_{\alpha\beta}(r-r_c)} - 2e^{-B_{\alpha\beta}(r-r_c)}]$$

Dans cette équation, en plus de  $A_{\alpha\beta}$ ,  $\rho_{\alpha\beta}$  et  $C_{\alpha\beta}$  comme paramètres ajustables, s'ajoutent  $D_{\alpha\beta}$ ,  $B_{\alpha\beta}$  et  $r_c$ . Pour ces trois derniers seuls les termes décrivant les interactions U-O sont nécessaires.

Le potentiel proposé par Basak avait été initialement ajusté sur le coefficient d'incompressibilité isotherme entre 300K et 1600K. Une déviation importante de la compressibilité et du coefficient d'expansion thermique (TLEC) se produisait aux hautes températures ( $T < 2500K$ ) entre les valeurs expérimentales et celles issues par les calculs en DM. Yakub et al. ont alors proposé un ajustement sur l'évolution de la densité du matériau de 300K à 3100K (la température de fusion environ). Ce qui permettait une meilleure concordance aux hautes températures que l'ajustement de Basak. Les paramètres ajustés de Yakub sont présentés dans le tableau 1.3.

## Cooper

Le dernier potentiel à charges fixes que nous utilisons est celui de Cooper. Il présente la même forme que le potentiel de Basak de la partie précédente avec un terme supplémentaire. Ce terme en plus est un potentiel à N-Corps de type Embedded Atom Model (EAM).

La forme générale du potentiel est la somme d'un terme de Coulomb, de Buckingham, de Morse et du potentiel EAM. Ce qui donne l'énergie potentielle suivante :

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_j V_{\alpha\beta}(r_{ij}) - G_\alpha \sqrt{\sum_j \sigma_\beta(r_{ij})}$$

Avec  $\sigma_\beta(r_{ij}) = \frac{n_\beta}{r_{ij}^8}$ . Dans ce cas les paramètres ajustables supplémentaires sont  $n_\beta$  et  $G_\alpha$ . Ils sont indiqués dans le tableau 1.3. Le terme  $V_{\alpha\beta}(r_{ij})$  correspond au potentiel de paires présenté dans la partie du potentiel de Yakub. Et le second terme est celui à N-Corps qui apporte une petite correction au terme de paires.

Les paramètres sont ajustés sur les données expérimentales du paramètre de maille, le module d'incompressibilité, les constantes élastiques et l'expansion thermique. Ces données expérimentales étaient disponibles pour des températures allant de 300K à 3000K.

L'ajustement sur le module d'incompressibilité permet une bien meilleure correspondance que celle obtenue avec le potentiel de Yakub. La température de fusion est en bon accord avec l'expérience. De plus, les caractéristiques comme la capacité thermique et l'enthalpie sont bien reproduites avec ce potentiel.

## SMTB-Q

Le dernier potentiel présenté est un potentiel plus complexe que ceux de paires présentés ci-dessus. Le potentiel SMTB-Q (Second Moment Tight Binding charge eQuilibration) est un potentiel à N-Corps et charge variable. Il permet de prendre en compte le caractère iono-covalent de la liaison U-O et donc permettre une description plus exacte. L'énergie de cohésion du cristal peut être écrite de la façon suivante :

$$E_{coh}(Q, r) = \underbrace{E_{ion} + E_{coul}(Q, r)}_{\text{énergie électrostatique}} + \underbrace{E_{cp}^{U-O}(Q, r) + E_{cp}^{O-O}(Q, r)}_{\text{interactions covalentes à courte portée}}$$

C'est la somme de l'énergie ionique  $E_{ion}$ , des interactions coulombiennes  $E_{coul}$  et des interactions covalentes à courte portée U-O,  $E_{cp}^{U-O}$  et O-O,  $E_{cp}^{O-O}$ . Il est à noter qu'il n'y a pas de terme à courte portée pour les interactions entre les atomes d'uranium. Ils sont considérés éloignés les uns des autres.

Si jamais ce potentiel était utilisé pour étudier les lacunes et interstitiels d'uranium, des problèmes pourraient survenir puisque la distance entre uranium peut se retrouver réduite et nécessiter la prise en compte des interactions à courte portée. Ce n'est pas notre cas puisque nous nous préoccupons pas des défauts d'uranium.

Le terme d'énergie électrostatique est constitué d'un terme d'énergie ionique  $E_{ion}$  et d'interactions coulombiennes  $E_{coul}$ . Il provient du formalisme d'équilibration des charges de Rappe et Goddard<sup>45</sup>. Dans cette méthode l'équilibration des charges passe par une minimisation de l'énergie électrostatique, ce qui revient à une égalisation des électronégativités  $\chi$  des atomes. Le premier terme correspondant à l'énergie ionique est décrit par l'équation suivante.

$$E_{ion} = \sum_A E_A^0 + \chi_A Q_A + \frac{1}{2} J_{AA}^0 Q_A^2$$

Dans cette équation  $\chi_A$  est l'électronégativité de l'atome A,  $J_{AA}^0$  est la dureté ionique de l'atome A et  $E_A^0$  est l'énergie de l'atome A dans son état neutre. Le second terme d'énergie électrostatique est le terme décrivant les interactions Coulombiennes:

$$E_{coul}(Q, r) = \sum_{A \neq B} Q_A Q_B J_{AB}(r)$$

Le terme  $J_{AB}(r)$  est l'intégrale de Coulomb, elle s'exprime en fonction des orbitales de Slater  $ns$  et font intervenir le paramètre  $r_{eff}^A$  qui est le rayon effectif ajustable pour les deux espèces chimiques. Ces intégrales sont tabulées en dessous d'un rayon de coupure. Au-dessus de ce rayon de coupure elles se calculent par un formalisme de charge ponctuelle.

Le terme de covalence de l'énergie de cohésion se découpe en deux termes : un terme de répulsion O-O modélisé par un potentiel de Buckingham :

$$E_{cp}^{O-O}(Q, r) = \sum_{j, r_{ij} < r_c} B \exp\left(\frac{r_{ij}}{\rho}\right)$$

Puis du terme à courte portée pour la liaison U-O qui est composé d'un terme de Born Mayer pour la répulsion et un terme attractif à N-Corps au second moment. Les travaux de Noguera et al.<sup>46,47</sup> sur la modélisation des réseaux alternés en liaisons fortes pour la liaison métal oxygène ont permis le développement de ce dernier terme. Il modélise la covalence de la liaison via la grandeur  $\Delta Q_{cov}$  qui varie avec la charge.

$$E_{cp}^{U-O}(Q, r) = \underbrace{\sum_{j, r_{ij} < r_c} A \exp\left(-p \frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)}_{\text{répulsif}} - \underbrace{\left\{ \sum_{j, r_{ij} < r_c} \xi^2 \exp\left(-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right) \Delta Q_{cov}(Q_j)\right) \right\}^{1/2}}_{\text{attractif, terme de covalence}}$$

Où  $r_0$  est la distance au premier voisin. Le paramètre  $\xi$  s'exprime en fonction de l'intégrale de saut  $\beta$  et des stœchiométries  $m$  et  $n$  de l'oxygène et de l'uranium :  $\xi = \frac{\beta}{1 + \sqrt{n/m}}$

$\Delta Q_{cov} = \delta Q (2 \frac{n_0}{m} - \delta Q)$  où  $\delta Q$  est le transfert de charge  $\delta Q = |Q_O^F - Q_O|$  et  $n_0 = \min(nd_U, md_O)$  où  $d_U$  et  $d_O$  sont les dégénérescences des couches de valence des atomes d'uranium et d'oxygène.

	<b>U</b>	<b>O</b>
$\chi_A$	0.903	6.57
$J_{AA}^0$	8.329	10.22
$r_{eff}^A(\text{\AA})$	0.825	0.537

<b>Paramètres U-O</b>		<b>Paramètres O-O</b>	
A (eV)	0.3144	B (eV)	580.44
P	9.0955	$\rho$ (Å)	0.354
$\xi$ (eV)	1.0893		
q	3.1491		

Tableau 1.4 : Paramètres ajustés pour le potentiel SMTB-Q<sup>18</sup>.

La particularité de SMTB-Q provient de la prise en compte du caractère covalent de la liaison en plus de l'aspect ionique. Pour que ce caractère soit pris en compte il faut que l'équilibration des charges minimise l'énergie de cohésion présentée plus haut qui dépend de la contribution électrostatique en plus de la contribution covalente.

Le potentiel SMTB-Q présenté a été développé par A. Hallil et R. Tétot<sup>14,15</sup>. Plusieurs versions de paramétrisation existent, nous utilisons la même que celle citée dans l'article d'A. Soulié<sup>18</sup>. Elle a été faite par G. Sattonay. L'ajustement a été fait sur le paramètre de maille, l'ionicté, l'énergie de surface et sur les constantes élastiques. Celles-ci permettaient une bonne concordance des caractéristiques du matériau  $UO_2$  avec les données expérimentales. Les paramètres sont rassemblés dans le tableau 1.4.

Les travaux d'A. Soulié et al.<sup>17,18,37</sup> permettent une validation du potentiel SMTB-Q avec la paramétrisation de G. Sattonay pour l'étude de notre matériau  $UO_{2+x}$ . Il a étudié de nombreuses propriétés de  $UO_2$  à 0K, comme le paramètre de maille, les constantes élastiques, stabilité des polymorphes de  $UO_2$  et les énergies de surface libre stœchiométriques. Puis il a conduit une étude approfondie sur les énergies de formation des défauts ponctuels dans  $UO_2$  et la migration de défauts neutres. Finalement, une étude en température pour déterminer l'évolution du paramètre de maille et du module d'incompressibilité. Les données calculées avec SMTB-Q sont comparées aux données expérimentales disponibles et aux résultats en DFT+U. L'accord est très satisfaisant et il s'avère que l'accord continue au-delà de stœchiométrie 2 et permet l'étude des  $UO_{2+x}$ . Ce potentiel a aussi permis une étude détaillée de la phase  $U_4O_9$  à 0K en bon accord avec l'expérience.

C'est pour toutes ces raisons que nous avons décidé d'utiliser ce potentiel pour continuer l'étude du diagramme de phase entre  $UO_2$  et  $U_4O_9$ , malgré sa complexité et son temps de calcul coûteux.

Nous avons présenté les quatre potentiels qui sont d'intérêt pour notre étude. Il est à retenir que le potentiel SMTB-Q présente les résultats les plus satisfaisants mais que celui-ci est très lourd en temps de calcul. Les potentiels à charges fixes présentés sont alors un bon compromis pour obtenir des résultats satisfaisant et dans un temps raisonnable.

## 1. 5. Stabilité des phases $\text{UO}_2$ et $\text{U}_4\text{O}_9$ comparé à $\text{UO}_{2+x}$ en fonction du potentiel

Une étude faite par A. Soulié et al. concernait la stabilité des phases  $\text{UO}_2$  et  $\text{U}_4\text{O}_9$  à 0K avec le potentiel SMTB-Q<sup>16</sup>. Cette étude consistait à comparer l'énergie de liaison de différents systèmes :

- Un système contenant des COT  $I_5^{CX}$  aux emplacements des sites  $\text{U}_4\text{O}_9$ , donc respectant la distance minimale entre COT de  $\frac{1}{2}\langle 321 \rangle a_0 = 1.87a_0$ . Pour les générer la boîte  $\text{U}_4\text{O}_9$  est considérée et des COT sont retirés aléatoirement pour atteindre la stœchiométrie souhaitée. Cela correspond à la légende 'U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> sites' sur la figure 1.7.
- Un système où les COT  $I_5^{CX}$  sont placés aléatoirement en respectant la distance minimale de  $\frac{1}{2}\langle 321 \rangle a_0$ , jusqu'à la stœchiométrie à  $\text{UO}_{2.1465}$  (60 COT) où même après mille essais, 4 COT ne peuvent être rajoutés respectant la distance  $1.87a_0$  avec les autres. La distance minimale est alors abaissée à  $\frac{1}{2}\langle 310 \rangle a_0 = 1.58a_0$ . Puis un nouvel encombrement stérique se produit à  $\text{UO}_{2.2051}$ , la distance est encore arbitrairement diminuée à  $\frac{1}{2}\langle 220 \rangle a_0 = 1.41a_0$ . Ces boîtes sont celles nommées 'decreasing distances' sur la figure 1.7.
- Un système où les COT  $I_5^{CX}$  sont placés aléatoirement avec une distance minimale plus petite que dans  $\text{U}_4\text{O}_9$  choisie à  $\frac{1}{2}\langle 211 \rangle a_0 = 1.22a_0$ . Elles correspondent à 'short distances' sur la figure 1.7.

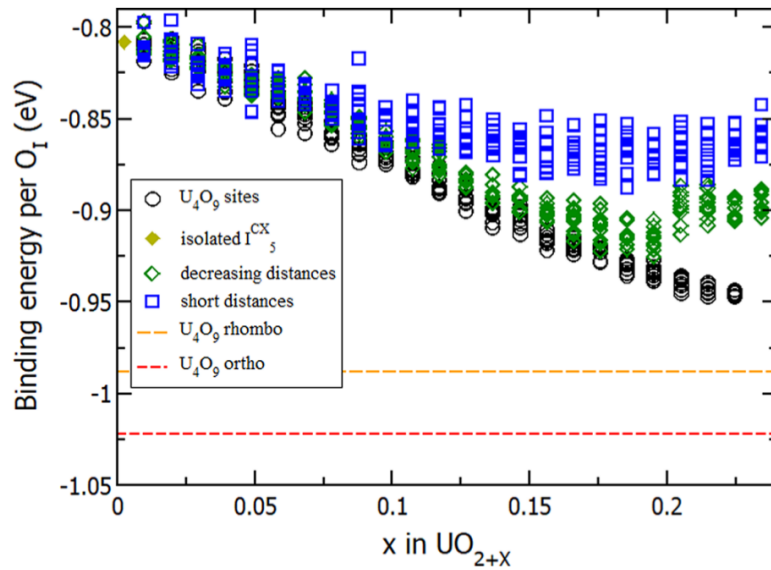


Figure 1.7 : Figure tirée de l'article de A. Soulié et al.<sup>16</sup> représentant les énergies de liaisons de différents arrangements de  $I_5^{CX}$  dans la maille en fonction de la stœchiométrie.

Pour un ensemble de stœchiométries choisies entre 2 et 2.234 et chacun des 3 systèmes présentés, dix boîtes sont générées et l'énergie de liaison des agrégats dans celles-ci est calculée et placée sur le graphique en figure 1.7. L'énergie pour la structure  $\text{U}_4\text{O}_9$  orthorhombique est aussi présentée.

Il est très clair sur cette figure que la décomposition  $\text{UO}_2 - \text{U}_4\text{O}_9$  est toujours plus stable qu'une phase  $\text{UO}_{2+x}$  quelconque avec des COT placés aléatoirement, même en site  $\text{U}_4\text{O}_9$ . Il avait été conclu à l'aide de cette étude à 0K qu'avec le potentiel SMTB-Q, il était toujours plus favorable d'avoir une dissociation en deux phases  $\text{UO}_2$  et  $\text{U}_4\text{O}_9$  que d'avoir une seule phase  $\text{UO}_{2+x}$  avec des COT. Ceci est en accord avec les données expérimentales et le diagramme de phases de  $\text{UO}_{2+x}$ . Comme nous l'avons évoqué précédemment, aux basses températures, un domaine biphasé  $\text{UO}_2$  et  $\text{U}_4\text{O}_9$  est observé. De

plus, les structures où les COT respectent l'arrangement de  $U_4O_9$  sont les plus stables, en particulier aux hautes stœchiométries.

Nous avons reproduit cette étude avec les trois autres potentiels que nous utilisons ceux de Morelon, Yakub et Cooper. Les mêmes critères de placement et de distance sont utilisés, seuls les potentiels empiriques pour la relaxation sont modifiés. Un gradient conjugué est utilisé avec un critère de force par atome maximum de  $5.10^{-4}$  eV/Å pour relaxer les boîtes 8x8x8. Des agrégats  $I_5^C$  sont placés dans les boîtes.

Les résultats obtenus sont en figure 1.8. Pour les trois potentiels de paires, il est remarqué que l'énergie de liaison de  $U_4O_9$  est toujours plus élevée que celles des configurations  $UO_{2+x}$ . C'est-à-dire qu'avec ces potentiels il est plus favorable d'avoir une phase unique  $UO_{2+x}$  contenant des COT que d'avoir les phases  $UO_2$  et  $U_4O_9$ . Nous ne nous attendons donc pas à une dissociation. Une exception peut être faite aux faibles stœchiométries inférieures à  $UO_{2.05}$  et  $UO_{2.1}$  pour Yakub et Cooper respectivement. Dans ces domaines, la dissociation  $UO_2 - U_4O_9$  est préférable à une phase  $UO_{2+x}$  puisque les énergies des boîtes sont bien plus élevées que celle de  $U_4O_9$ . De plus, pour Yakub et Cooper les boîtes contenant des COT en sites  $U_4O_9$  sont les plus stables aux hautes stœchiométries comme avec SMTB-Q.

Cette étude nous permet d'appréhender les résultats que nous obtenons avec les divers potentiels utilisés lors de l'étude de la transition de phase de  $UO_{2+x}$  en Monte Carlo. Même si le domaine biphasé aux basses températures n'est pas observé, ces potentiels restent utiles pour décrire le matériau et présentent l'avantage d'être très rapide en temps de calcul.

En conclusion, les quatre potentiels utilisés ont été décrits. Des calculs d'énergie de stabilité des phases  $UO_{2+x}$  contre  $UO_2 - U_4O_9$  ont été conduits. Il est possible de conclure que, même si les comportements du matériau avec les potentiels de paires ne sont pas identiques à ceux avec le potentiel SMTB-Q ou le diagramme de phase expérimental, des similitudes sont notables. Comme par exemple la plus grande stabilité des boîtes ayant des COT aux sites de  $U_4O_9$  aux hautes stœchiométries pour les potentiels de Yakub et Cooper. De plus, ces potentiels de paires ont un temps de calcul très abordable ce qui permet les calculs en Monte Carlo des Chemins.

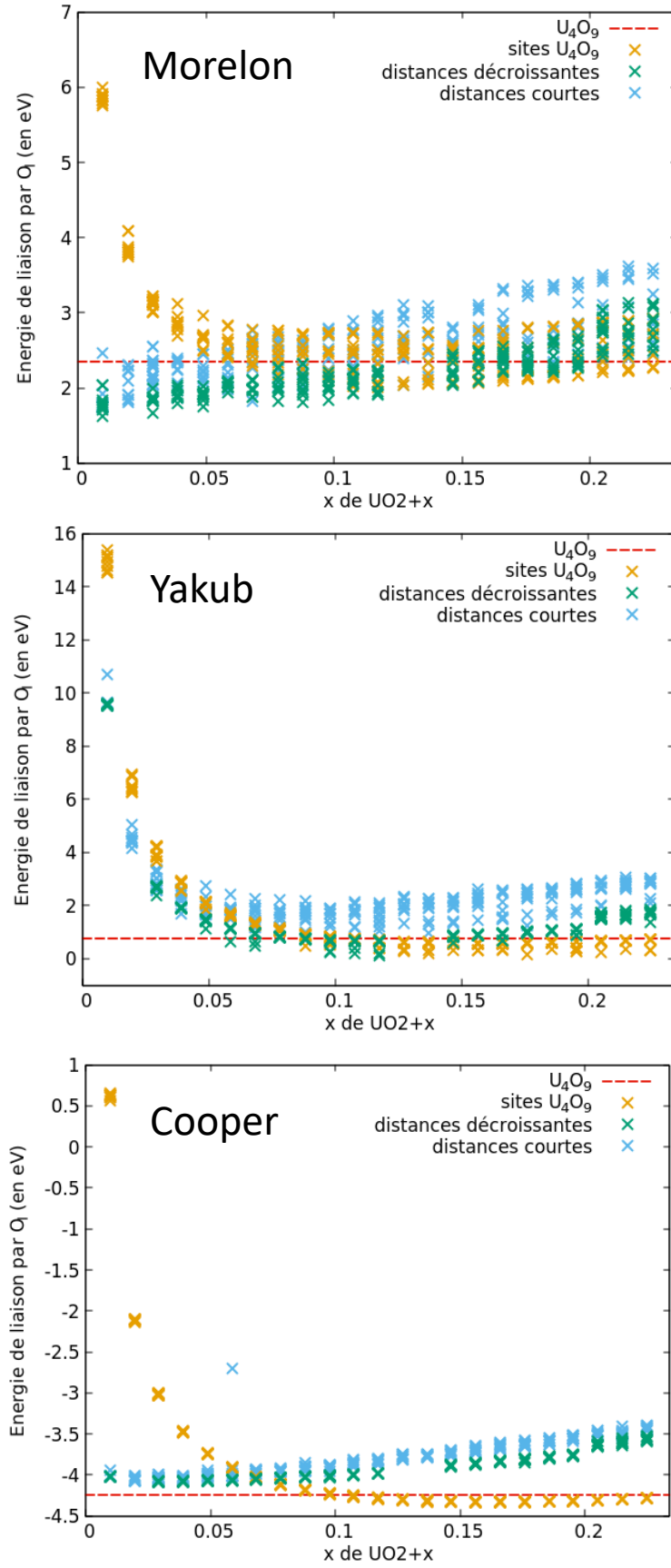


Figure 1.8 : Énergie de liaison de différents arrangements de COT  $I_5^C$  avec différents potentiels de paires.

## Chapitre 2 – Étude en dynamique moléculaire des différentes phases d' $\text{UO}_{2+x}$ entre $\text{UO}_2$ et $\text{U}_4\text{O}_9$ et des transitions de phases



## Partie I – Dynamique moléculaire en température de trois domaines du diagramme de phase $\text{UO}_{2+x}$ avec SMTB-Q : $\text{UO}_2$ , $\text{UO}_2 - \text{U}_4\text{O}_9$ et $\text{U}_4\text{O}_9$

Dans le but d'étudier le matériau  $\text{UO}_{2+x}$  pour  $2 \leq x \leq 2.234$ , nous procédons à une étude en dynamique moléculaire (DM) en température. Les calculs de dynamique moléculaire sont conduits avec deux potentiels empiriques présentés dans le chapitre précédent, SMTB-Q codé dans LAMMPS qui est majoritairement utilisé pour cette étude. Le second est le potentiel de paires de Morelon implémenté dans le code de dynamique moléculaire du laboratoire, qui a été utilisé ponctuellement à titre de comparaison avec le précédent qui est plus précis et décrit mieux le matériau.

Trois études différentes seront présentées dans la suite : une première sur  $\text{UO}_2$  stœchiométrique, une seconde sur les stœchiométries intermédiaires comprises entre  $\text{UO}_{2.01}$  et  $\text{UO}_{2.2}$  et la dernière sur  $\text{U}_4\text{O}_9$ . La dynamique moléculaire permet d'explorer les propriétés, les phases, transitions de phases et les agrégats présents dans le matériau jusqu'à de très hautes températures ce qui est difficile expérimentalement. Par exemple pour étudier  $\text{UO}_2$  autour de sa température de fusion, qui est au-dessus de 3000K, il devient quasi impossible de contrôler la stœchiométrie expérimentalement. D'où l'intérêt de la simulation. De nombreuses inconnues persistent toujours sur ce matériau, comme la structure de  $\text{UO}_2$  dans sa phase superionique. Ou bien comment s'opère la transition de phase entre le domaine biphasé à basse température  $\text{UO}_2 - \text{U}_4\text{O}_9$  vers le domaine monophasé  $\text{UO}_{2+x}$  à haute température. Ou encore comment s'organise la phase  $\text{UO}_{2+x}$  désordonnée aux hautes températures. Nous avons cherché des éléments de réponse à ces questions et d'autres à l'aide de nos calculs.

### 2. 1. La stœchiométrie $\text{UO}_2$

La première étude faite est celle d' $\text{UO}_2$ . Elle se découpera en deux parties, une première sur l'étude de la transition superionique et une seconde sur l'observation expérimentale de la contraction des distances U-O lorsque la température augmente. Nous cherchons à la fois à confronter notre potentiel SMTB-Q à d'autres études expérimentales et théoriques pour le valider et à voir s'il permet d'apporter de nouvelles informations ou explications aux phénomènes physiques mis en jeu.

#### 2. 1. 1. Etude de la transition superionique de $\text{UO}_2$

Dans la suite, l'étude de  $\text{UO}_2$  reprendra les étapes de l'article de P. Fossati et al. sur l'étude des matériaux de type  $\text{AX}_2$  présentant une transition superionique<sup>48</sup>. À l'aide de différentes analyses nous cherchons à mettre en évidence la présence d'une transition superionique dans le système  $\text{UO}_2$  étudié avec SMTB-Q et éventuellement d'explorer la phase en question. Les résultats sont comparés à d'autres données expérimentales ou théoriques obtenues avec différents potentiels, ceux de Cooper et Morelon (provenant de l'article de P. Fossati et al.). L'idée étant de vérifier si le potentiel SMTB-Q est capable de reproduire la transition de Bredig et de confirmer les résultats de l'article.

De nombreuses études théoriques et expérimentales montrent que les matériaux de type  $\text{AX}_2$  présentent une phase de très haute conductivité aux hautes températures, en particulier l'oxyde d'uranium  $\text{UO}_2$ . Cette phase est souvent traduite par un pic dans l'évolution de la capacité thermique en fonction de la température. La superionicité est supposée induite par la formation de paires de Frenkel d'atomes d'oxygène. Ces derniers diffusent et sont quasiment sous forme liquide, tandis que le réseau fluorine d'uranium reste identique<sup>48,49</sup>.

Pour voir si ces éléments sont aussi présents avec le potentiel empirique SMTB-Q, des calculs en DM sont lancés en NPT sur 100ps en partant d'une boîte  $\text{UO}_2$  parfaite. Cela pour 11 températures de 1000K à 3000K tous les 200K. Pour les analyses qui suivront, seules les dernières 25ps seront considérées. Le début de la simulation permettant la thermalisation de la boîte à la température voulue.

Une première observation est que la boîte à 3000K devient instable et explose en milieu de simulation. Les atomes d'uranium et d'oxygène se mettent à bouger et la boîte est déformée. Pour cette température, les analyses suivantes proviendront alors du lapse de temps avant que la boîte ne devienne instable.

#### a. Capacité thermique

Dans un premier temps, l'évolution des capacités thermique est étudiée. Pour cela, les enthalpies  $H$  issues des calculs de DM sont extraites pour les différentes températures puis cette fonction est lissée et dérivée pour obtenir les  $C_p$  définis par l'équation 1.

$$C_p(T) = \frac{\partial H}{\partial T} \quad (1.)$$

L'évolution des  $C_p$  est présentée en figure 2.1. Comme le montre cette figure le pic caractéristique d'une transition superionique n'est pas présent. En revanche, un pallier est visible autour de 2500K. Cette température sera considérée comme la température de transition superionique dans notre cas. Il sera discuté dans la suite l'exactitude de cette valeur.

#### b. Les défauts d'oxygène

Les paires de Frenkel d'oxygène sont ensuite dénombrées dans la maille d' $\text{UO}_2$  à l'aide du programme Ovito et de sa fonction « analyse de Wigner-Seitz ». Comme dit précédemment, il est supposé que c'est l'apparition de ces défauts qui est à l'origine de la formation de la phase superionique. Pour faire cette analyse, chaque structure au cours de la simulation est comparée à la référence à 0K des positions parfaites d'oxygène en fluorine. Il est alors facile de repérer si un atome d'oxygène a bougé ou non. Les lacunes et interstitiels d'oxygène sont dénombrés et une moyenne sur le temps de simulation est effectuée. En divisant par le nombre d'oxygène  $N_0$ , la fraction de défauts d'oxygène est obtenue  $\frac{N_{\text{def}}(T)}{N_0}$ . Ces termes sont reliés par la formule présentée dans l'équation 2 où  $H_f$  correspond à l'énergie de formation de la paire de Frenkel.

$$N_{\text{def}}(T) = N_0 \exp\left(\frac{-H_f}{2k_B T}\right) \quad (2.)$$

La figure 2.2 représente l'évolution du logarithme de la fraction de défauts d'oxygène, soit les paires de Frenkel, en fonction de l'inverse de la température. Un domaine à basse température est mis en évidence par une régression linéaire. Il est possible à l'aide de cette courbe de déterminer l'énergie de formation d'une paire de Frenkel  $H_f$  égale à 5.9eV dans notre cas.

#### c. Diffusion des atomes d'oxygène

Par la suite, le coefficient de diffusion en fonction de la température est établi, celui-ci est calculé à l'aide de l'équation 3.

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{d}{dt} \langle |u(t)|^2 \rangle \quad (3.)$$

Où  $\langle |u(t)|^2 \rangle$  correspond au déplacement quadratique moyen au cours du temps  $t$  (mean squared displacement, MSD en anglais). Le logarithme de ce coefficient en fonction de l'inverse de la température est tracé en figure 2.3. Deux régimes sont observables : un à basse température et un second aux plus hautes températures. Le premier, à basse température, correspond à la diffusion dans la phase cristalline avant transition, le second à la diffusion lorsque le matériau a atteint sa phase superionique. Ces régimes sont mis en évidence par des régressions linéaires en vert et en jaune respectivement. À l'aide de ces ajustements linéaires, il est possible de déduire les énergies d'activation de diffusion de la phase cristalline  $E_a^C$  et de la phase superionique  $E_a^S$ . Elles sont déduites grâce à l'équation 4 du coefficient de diffusion en fonction de la température.

$$D(T) = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (4.)$$

Il en vient que  $E_a^C = 3.5\text{eV}$  et  $E_a^S = 0.81\text{eV}$ . L'énergie d'activation pour la diffusion est plus de quatre fois plus faible dans la phase superionique que dans la phase cristalline.

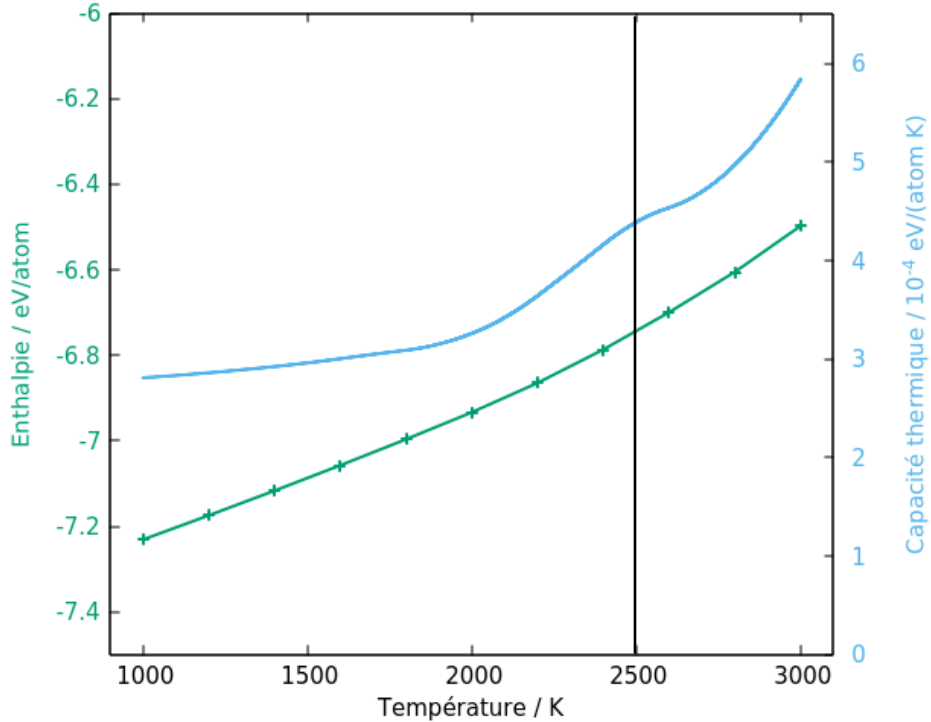


Figure 2.1 : Évolution de l'enthalpie en fonction de la température (petites croix en vert) et la capacité thermique, sa dérivée par rapport à la température obtenue après lissage des points d'enthalpie (courbe continue en bleu).

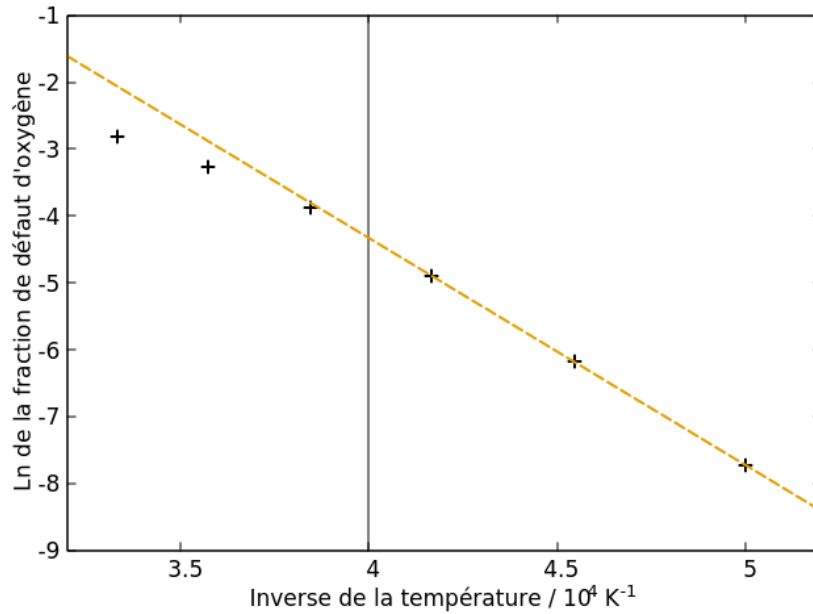


Figure 2.2 : Évolution du logarithme de la fraction de défauts d'atomes d'oxygène en fonction de l'inverse de la température. La droite jaune en pointillés représente la régression linéaire faite aux températures 2000K, 2200K et 2400K. La droite verticale est là pour repérer la température 2500K correspondant à notre température de transition superionique.

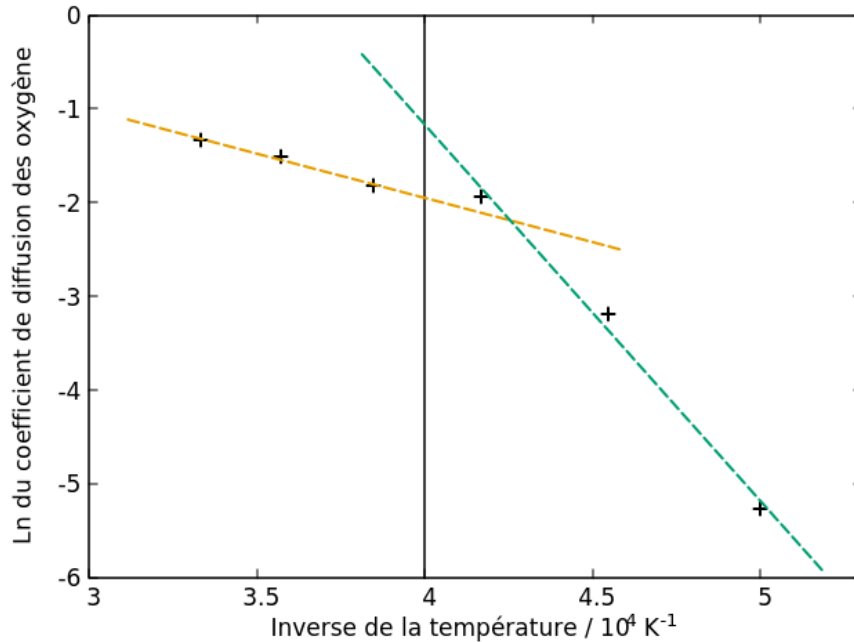


Figure 2.3 : Évolution du logarithme du coefficient de diffusion des atomes d'oxygène en fonction de l'inverse de la température. Les courbes en pointillées représentent les régressions linéaires des températures 2000K, 2200K et 2400K pour la droite verte et 2600K, 2700K et 2800K pour celle en jaune. La droite verticale noire marque la température de transition superionique de 2500K.

#### d. Discussion

	Cette étude (SMTB-Q)	Morelon <sup>48</sup>	Cooper <sup>48</sup>	Expérimental <sup>48</sup>
$T_S$	2500K	2600K	2550K	2670K
$H_f$	5.9eV	4.35eV	8.58eV	2.6-4.2, 5.6 eV
$E_a^C$	3.5eV	2.73eV	5.33eV	2.46-2.57eV
$E_a^S$	0.81eV	1.36eV	1.50eV	X

Tableau 2.1 : Comparaison de différents paramètres d'UO<sub>2</sub> avec différents potentiels empiriques et des résultats expérimentaux. Les paramètres sont  $T_S$  la température de transition superionique,  $H_f$  l'énergie de formation d'une paire de Frenkel d'oxygène et finalement,  $E_a^C$  et  $E_a^S$  les énergies d'activation pour la diffusion des atomes d'oxygène dans la phase cristalline ( $E_a^C$ ) et superionique ( $E_a^S$ ).

Il est intéressant de comparer nos résultats à des études employant d'autres potentiels empiriques et à des études expérimentales. Tous nos résultats et les comparaisons sont regroupés dans le tableau 2.1. La température de transition superionique obtenue avec le potentiel SMTB-Q est de 2500K, elle est comparable à celles obtenues avec les potentiels de paires de Morelon à 2600K et Cooper, 2550K. De même, les mesures expérimentales donnent 2670K ce qui est aussi proche de notre valeur calculée. Il est néanmoins important de préciser que nos calculs ne permettaient pas d'obtenir un pic clair et défini, seulement un palier. Or pour définir la température de transition superionique, il faut considérer la température à laquelle le pic est à son maximum. Ceci s'avère plus complexe à effectuer lorsqu'un palier est observé et non un pic. Notre température de transition superionique est donc une estimation basée sur la courbe des  $C_P(T)$ . L'approximation obtenue reste satisfaisante en comparaison aux autres données théoriques et expérimentales.

La courbe de diffusion en fonction de la température a aussi permis de déterminer les énergies d'activation pour la diffusion des atomes d'oxygène dans la phase cristalline et superionique. Il a été dit dans la partie précédente que  $E_a^C \approx 4 \times E_a^S$ . Cela voudrait dire que le potentiel SMTB-Q prédit une diffusion des atomes d'oxygène 4 fois plus facile à activer dans la phase superionique que la phase cristalline. Pour UO<sub>2</sub> en phase superionique nous ne disposons pas de valeur expérimentale pour la diffusion des atomes d'oxygène. En effet, les méthodes expérimentales ne permettent pas encore de fixer la stoechiométrie de UO<sub>2</sub> ; lorsque la température augmente, la quantité d'oxygène présent dans le matériau et dans l'environnement évoluent ce qui aboutit à l'obtention de UO<sub>2+x</sub>. C'est pour cela que les seules comparaisons à notre disposition sont des valeurs théoriques, obtenues avec les potentiels de Cooper et Morelon. Avec Morelon,  $E_a^C \approx 2 \times E_a^S$  et pour Cooper,  $E_a^C \approx 3.6 \times E_a^S$ . L'ordre de grandeur obtenu avec SMTB-Q est cohérent avec ceux des deux autres potentiels.

Concernant l'énergie de formation d'une paire de Frenkel  $H_f$ , notre valeur 5.9eV est entre les valeurs théoriques, 4.35eV avec le potentiel de Morelon et 8.58eV avec Cooper, donc en bon accord. Et un peu plus grande que les valeurs expérimentales plutôt étalées entre 2.6eV et 5.6eV selon la méthode employée. Il est difficile de comparer nos résultats aux valeurs expérimentales dû à la variabilité de celles-ci de plusieurs eV. L'énergie de formation d'une paire de Frenkel à 0K dans UO<sub>2</sub> avec SMTB-Q est de 4.25eV<sup>37</sup>. La valeur calculée aux hautes températures dans cette étude est supérieure d'environ 1.6eV comparée à celle à 0K. Nous supposons que le comportement à 0K et à température finie sont différents et qu'il est difficile d'extrapoler les résultats à 0K pour des températures finies.

Cette première partie d'étude de nos calculs d' $\text{UO}_2$  met en évidence une transition vers une phase superionique dans laquelle des défauts d'oxygène se forment, des paires de Frenkel et où les atomes d'oxygène diffusent plus facilement. Néanmoins, cette étude ne permet pas d'obtenir des informations sur la structure de la phase superionique. Dans le but d'obtenir plus de connaissance sur l'organisation de cette phase aux hautes températures, nous simulons les spectres DRX de nos boîtes. Cela est exposé dans la partie qui suit.

e. Etude de la structure à l'aide des spectres DRX simulé

À l'aide d'Alain Chartier, des spectres DRX sont générés de nos calculs. Son programme permet de calculer l'allure du spectre DRX pour une configuration donnée. Les résultats principaux sont résumés en figure 2.4, ils correspondent à la moyenne des spectres des configurations obtenues sur les dernières 25 picosecondes de la simulation. Les spectres DRX des structures d' $\text{UO}_2$  y sont comparés dans un cas avec les atomes d'oxygène et d'uranium, dans le second, uniquement les atomes d'oxygène.

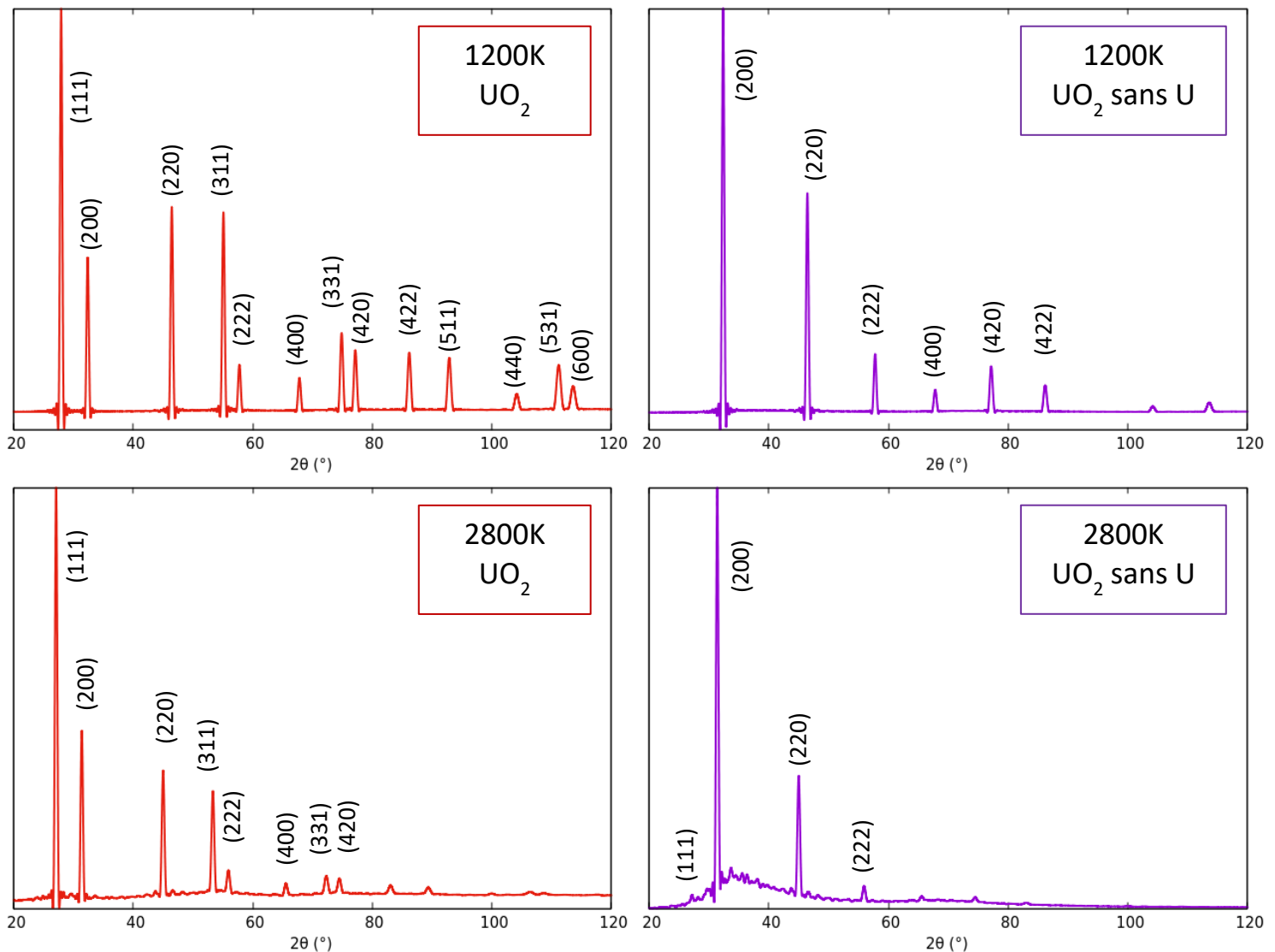


Figure 2.4 : Spectres DRX issus de nos calculs à différentes températures 1200K et 2800K, soit avant et après la transition superionique. Les spectres en rouge sont ceux de la structure  $\text{UO}_2$  complète et les spectres en violet sont ceux des atomes d'oxygène seulement.

Ces spectres sont présentés pour deux températures, une première à 1200K où  $\text{UO}_2$  est en phase cristalline, les atomes d'oxygène sont toujours en structure fluorine. Une seconde, à 2800K, une fois la transition superionique passée,  $\text{UO}_2$  est en phase superionique.

L'utilité de séparer le spectre des atomes d'oxygène est que l'intensité d'un pic sur un spectre dépend de la masse molaire de l'atome en question. Or, dans  $\text{UO}_2$ , la masse molaire de l'uranium est plus de 14 fois plus importante que celle de l'oxygène. Il peut donc être considéré que le sous réseau uranium est prépondérant sur les spectres DRX de la structure  $\text{UO}_2$  complète. D'où l'intérêt de séparer les spectres et pouvoir faire une étude plus approfondie de l'arrangement des atomes d'oxygène dans la maille.

Les indices de Miller du sous réseau d'oxygène, qui est cubique simple devrait être deux fois inférieur à ceux de  $\text{UO}_2$  complet. En effet, le réseau d'oxygène a un paramètre de maille divisé par deux par rapport à la maille  $\text{UO}_2$  complète, qui elle est cubique à face centrées. Par exemple le pic (220) des atomes d'oxygène devrait être (110). Par souci de lisibilité entre les deux jeux de spectres, avec ou sans uranium, nous avons décidé de garder les mêmes indexations que dans le réseau  $\text{UO}_2$ .

Les premières observations que nous pouvons faire sont que conformément à la loi de dérivation de Bragg, l'expansion thermique générée par l'augmentation de température, entraîne un décalage des pics aux grands angles vers les plus petits angles. De plus, ces mêmes pics ont une intensité moindre dû à l'agitation thermique (loi de Debye Waller). D'où la disparition de nombreux pics aux grands angles lorsque la température augmente de 1200K à 2800K.

Les pics observés sur le spectre DRX de  $\text{UO}_2$  dans sa phase cristalline à 1200K correspondent bien à ceux d'une structure fluorine, soit le groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ . C'est-à-dire que même aux hautes températures nous trouvons une phase fluorine.

Concernant les spectres DRX du sous réseau d'oxygène, deux observations : la première est l'apparition d'une diffusion diffuse à 2800K aux petits angles. Cette diffusion diffuse est inexistante à 1200K. Sur nos spectres elle débute autour de 2400K. La seconde observation est l'apparition à haute température du pic (111) à  $27.5^\circ$ . Ce pic est absent sur le spectre à 1200K.

#### f. Discussion

A la lumière de ces résultats DRX nous pouvons mettre en lien plusieurs éléments. Tout d'abord concernant la diffusion diffuse, celle-ci est absente des spectres DRX des atomes d'uranium et de  $\text{UO}_2$  (puisque les U sont prépondérants dans cette structure). Cela montre qu'il y a très peu d'agitation ou de changement de structure du sous réseau d'uranium. Les atomes d'uranium sont donc fixes à leur position fluorine d'origine à ces températures. En revanche, la diffusion diffuse est très claire dans le sous réseau d'oxygène. Celle-ci apparaît autour de 2400K et s'accroît jusqu'à 2800K. Ceci marque le passage vers la phase superionique. Les atomes d'oxygène sont très mobiles, il y a une grande agitation thermique. Ce premier point confirme que ce sont bien les atomes d'oxygène qui sont responsables de la transition superionique. De plus, la phase superionique présente un sous réseau oxygène très désordonné. Cela confirme les résultats de la partie précédente sur le fait que les atomes d'oxygène diffusent facilement, sous forme de paires de Frenkel. Ces résultats sont aussi parfaitement en accord avec ceux étudiés avec Morelon et Cooper.

Le deuxième point à aborder est l'apparition du pic (111) aux hautes températures. Ce pic présent pour la structure c.f.c d' $\text{UO}_2$  disparaît lors de l'analyse du sous réseau oxygène à basse température puisque

celle-ci est cubique simple. Puis, passé la transition superionique aux hautes températures, ce pic apparaît à 2800K. Ce pic est très discret sur nos spectres. Il s'avère bien plus intense lors de l'étude avec les potentiels de Cooper et de Morelon. L'hypothèse est que c'est un indice de transformation de phase vers une structure hexagonale compacte (h.c.p). La figure 2.5 illustre la transition qui s'opère dans le sous réseau d'oxygène lors de la transition superionique. Le réseau qui était initialement cubique simple devient hexagonal compact.

Pour vérifier cela dans nos calculs nous regardons l'arrangement des atomes d'oxygène et la structure dans laquelle ils sont engagés localement en figure 2.6. À 1000K, il est clair que les atomes d'oxygène forment un réseau cubique simple comme sur la figure 2.5.A, la structure est  $Fm\bar{3}m$ . À partir de 2200K des changements ponctuels dans la structure sont observables et entourés en vert sur la figure. Ces environnements locaux ont une structure hexagonale compacte. Puis, lorsque la température continue d'augmenter et dépasse la température de transition superionique à 2500K, de plus en plus de ces environnements apparaissent. Ils forment des chaînes plus longues. Il est de moins en moins évident de repérer des environnements cubique simple. Il est visible sur ces captures que les atomes d'oxygène bougent beaucoup et se réorganisent localement pour former la phase  $Pbcn$  comme sur le schéma de la figure 2.5.C Cela se produit autour de la température de transition superionique. Ce sont ces structures hexagonales compactes locales apparaissant dans la phase superionique qui sont à l'origine du pic (111) à  $27.5^\circ$  sur le spectre DRX. Ce pic n'apparaît que tardivement sur nos spectres, à 2800K alors que sur la figure 2.6 il est visible que les environnements locaux h.c.p apparaissent vers 2200K. Il peut être supposé qu'il est masqué. Ce pic étant de très faible intensité il est difficile à repérer surtout avec la diffusion diffuse apparaissant à ces mêmes températures. De plus, nos boîtes étant de taille réduite il est possible que cela empêche la formation de structures h.c.p étendues, et donc aisément détectables par DRX.

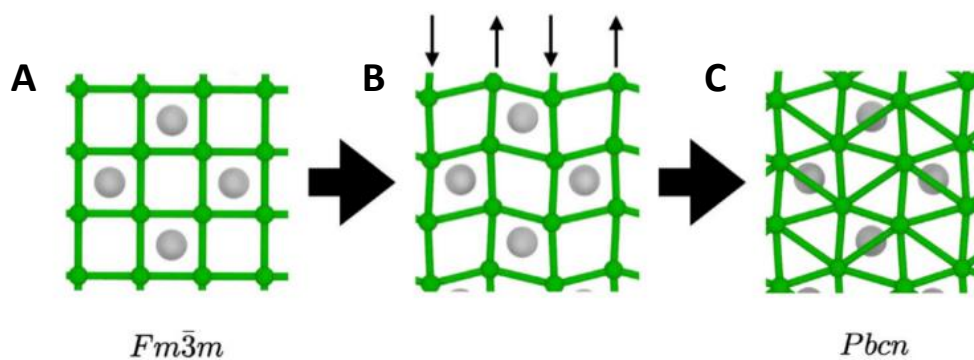


Figure 2.5 : Figure 8 tirée de l'article de P. Fossati et al. qui montre l'évolution au cours de la transition superionique des atomes d'oxygène (en vert) qui passent d'une structure cubique simple vers hexagonale compacte. Les atomes en blanc représentent les atomes d'uranium.



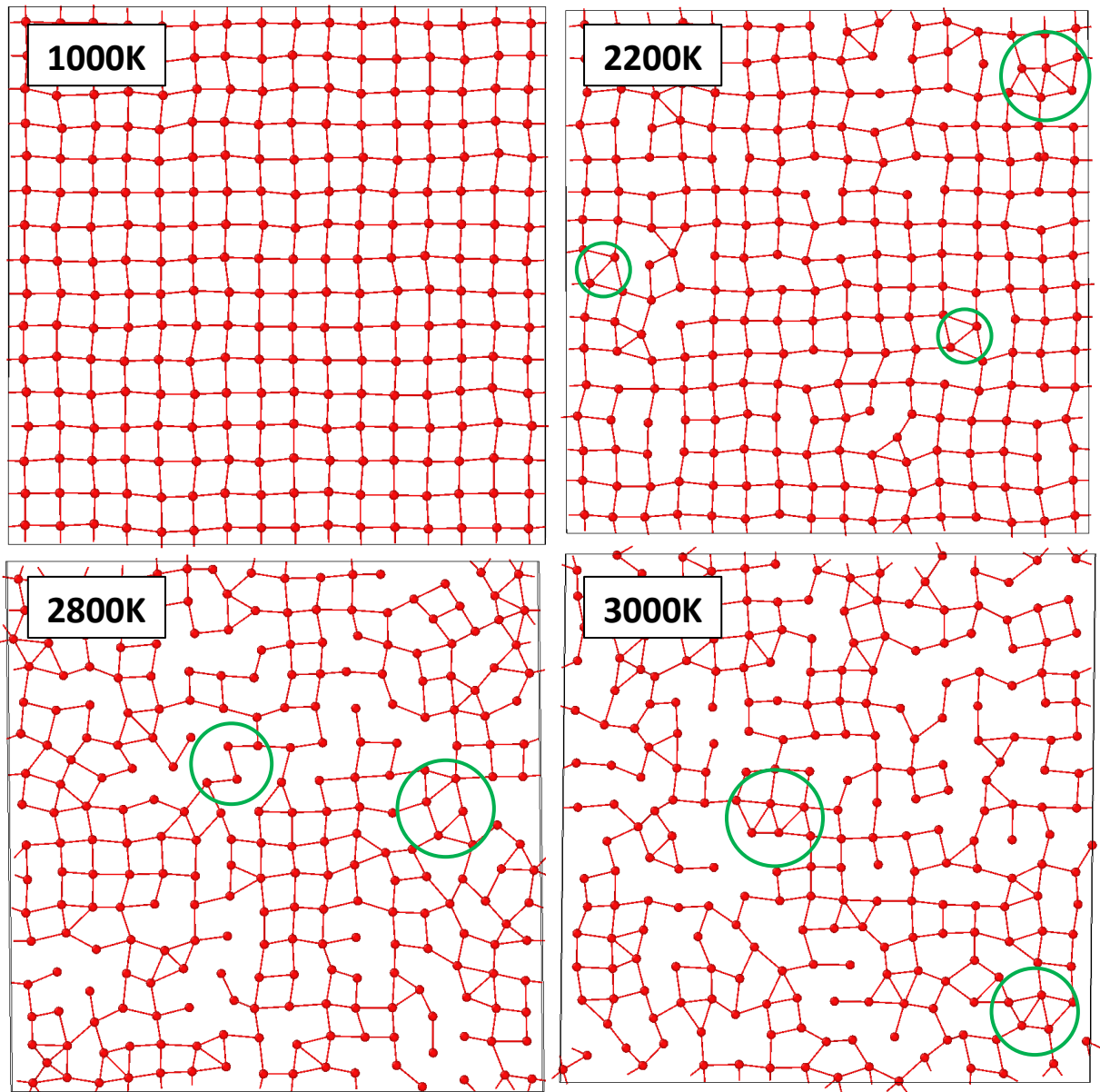


Figure 2.6 : Représentation d’une coupe de 4-5Å d’épaisseur des atomes d’oxygène de la boîte de simulation  $\text{UO}_2$  pour différentes températures. Les cercles mettent en avant les endroits où se situent les structures hexagonales compacte.

En conclusion, cette étude d’ $\text{UO}_2$  en température à l’aide du potentiel SMTB-Q a permis de valider notre potentiel aux hautes températures. Le comportement d’ $\text{UO}_2$  est cohérent avec la littérature et reproduit bien la transition superionique attendue. Les études de diffusion, du nombre de défaut et l’évolution de la capacité thermique témoignent d’une transition de phase et apportent des éléments concernant la phase superionique. Puis, l’étude du spectre DRX permet de déterminer des structures h.c.p au sein de cette phase. Néanmoins, une limitation apparait puisque le potentiel SMTB-Q ne supporte pas des températures supérieures à 3000K. Il n’est donc pas possible d’étudier la fusion du matériau avec ce potentiel. En dessous de cette température, le potentiel SMTB-Q reproduit à l’identique les nombreuses données obtenues à l’aide des potentiels de paires de l’article de P. Fossati et al.

### 2. 1. 2. Etude des distances U-O dans $\text{UO}_2$

Suite à une discussion sur des résultats expérimentaux trouvés par L. Desgranges<sup>50</sup> sur l'évolution des distances U-O dans  $\text{UO}_2$ , qui laissait à penser qu'une nouvelle phase  $Pa\bar{3}$  se formait localement, nous souhaitons reproduire ces résultats avec le potentiel SMTB-Q pour pouvoir les comparer.

Skinner et al.<sup>51</sup> ont montré expérimentalement que les distances U-O d'une boîte d' $\text{UO}_2$  se contractaient lorsque la température augmentait, à l'aide d'analyse de PDF (pair distribution function) issues de mesures synchrotron aux rayons X. En revanche la distance U-U, elle, croît. De plus, il est connu de longue date que le paramètre de maille d' $\text{UO}_2$  augmente avec la température<sup>52,53</sup>.

Il en vient que le paramètre de maille d' $\text{UO}_2$  augmente dû à la dilatation thermique mais les distances U-O diminuent. Pour tenter d'expliquer cette particularité, L. Desgranges propose l'apparition d'une phase de plus basse symétrie aux hautes températures : la phase  $Pa\bar{3}$ . Il suppose que localement, la phase  $Fm\bar{3}m$  se transforme en  $Pa\bar{3}$ , avec les atomes d'oxygène qui se déplacent. Cette phase permettrait de rendre compte de la diminution des distances U-O. En étudiant des PDF issus de mesures de diffraction de neutrons, il précise même que deux types de distances U-O apparaissent et que ces deux distances sont expliquées par la nouvelle géométrie des atomes d'oxygène de la phase  $Pa\bar{3}$ .

Nous cherchons alors à l'aide de nos calculs si des résultats similaires sont observés et proposons une hypothèse pour les expliquer. Pour cela nous considérons une boîte parfaite d' $\text{UO}_2$  de taille 8x8x8 qui est relaxée avec un gradient conjugué dans LAMMPS. La structure obtenue est ensuite utilisée comme point de départ pour les calculs en dynamique moléculaire (DM) en température. Cinq températures sont considérées : 200, 500, 1000, 1200 et 1600K. Pour chaque, une DM à pression constante (NPT) est lancée sur 100ps avec le potentiel SMTB-Q. Pour pouvoir comparer nos résultats à un autre potentiel 'plus simple', les mêmes calculs sont lancés avec le potentiel de paires de Morelon, mais sur 10ps cette fois-ci.

#### a. Calcul de la moyenne des distances U-O instantanées : fonction de distribution radiale

A l'issue de ces calculs, les fonctions de distribution radiale sont calculées pour chaque température, et pour chaque potentiel. La distribution des distances U-O au cours de la simulation sont obtenues et

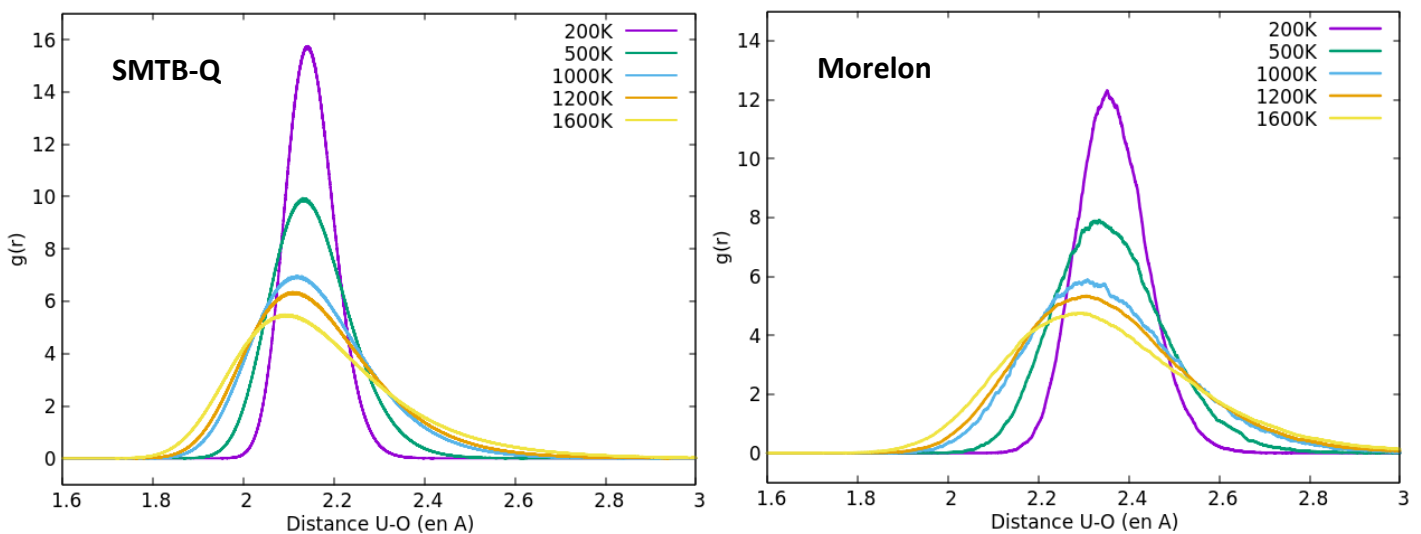


Figure 2.7 : Fonction de distribution radiale des distances U-O dans  $\text{UO}_2$  à différentes températures pour les deux potentiels : SMTB-Q et Morelon. Seule la distance des premiers voisins est présentée ici : la plus courte distance

présenté dans la figure 2.7. Nous rappelons que pour obtenir ces distributions, le programme calcule à chaque pas l'ensemble des distances U-O dans la boîte (avec un certain rayon de coupure). Puis les moyenne au cours du temps de la simulation. C'est pour cette raison que nous appelons ces distances 'instantanées', c'est une capture d'écran à un moment donné d'une configuration dont moyenne les distances U-O.

La première remarque concernant cette figure 2.7 est que le pic de chaque distribution se déplace vers les plus petites distances lorsque la température augmente. Cela est observé pour le potentiel de paires de Morelon et le potentiel SMTB-Q. La distance U-O instantanées entre premiers voisins diminue avec la température. De plus, quand la température augmente, les pics s'étalent.

Il est possible d'ajuster les distributions des distances à l'aide d'une combinaison linéaire de gaussiennes. Comme cela peut être vu sur la figure 2.8, à 1200K pour SMTB-Q l'ajustement à 2 gaussiennes (en bleu) reproduit bien la distribution des distances U-O (en violet). En comparant par rapport à l'ajustement avec une unique gaussienne (en vert), il est visible que la combinaison linéaire de deux gaussiennes permet un meilleur ajustement. Il est possible d'effectuer le même ajustement pour les différentes températures et les deux potentiels. Cela est traduit dans la figure 2.9 qui représente l'évolution du maximum de chaque pic en fonction de la température. Sur cette figure 2.9, l'évolution des distances U-O calculée pour chaque potentiel est bien reproduite par la combinaison linéaire des deux fonctions gaussiennes.

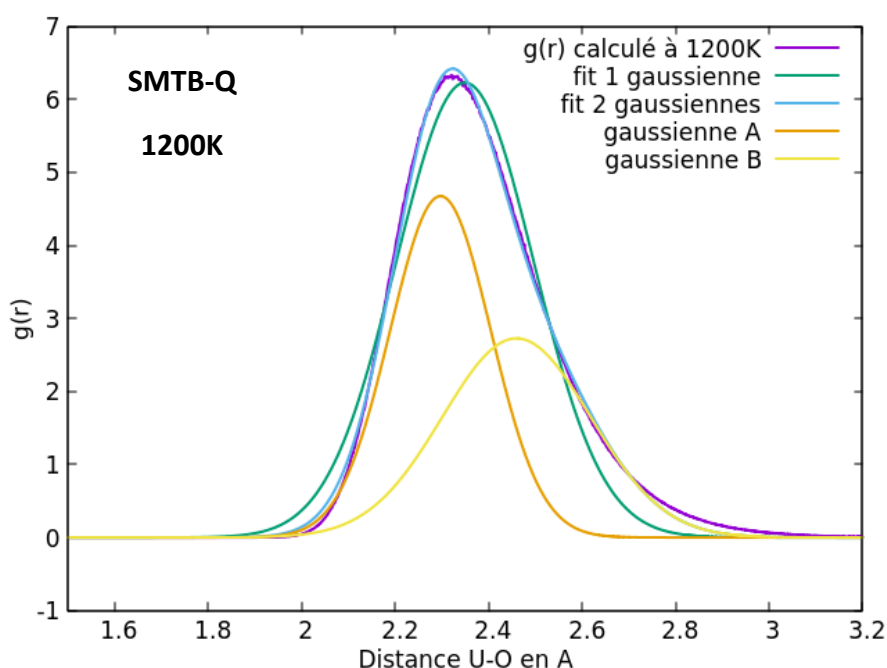


Figure 2.8: Fonction de distribution radiale des distances U-O dans  $\text{UO}_2$  à 1200K avec le potentiel SMTB-Q. Deux ajustements sont représentés : un premier avec une fonction gaussienne et un second avec une combinaison linéaire de deux fonctions gaussiennes, A et B elles-mêmes représentées.

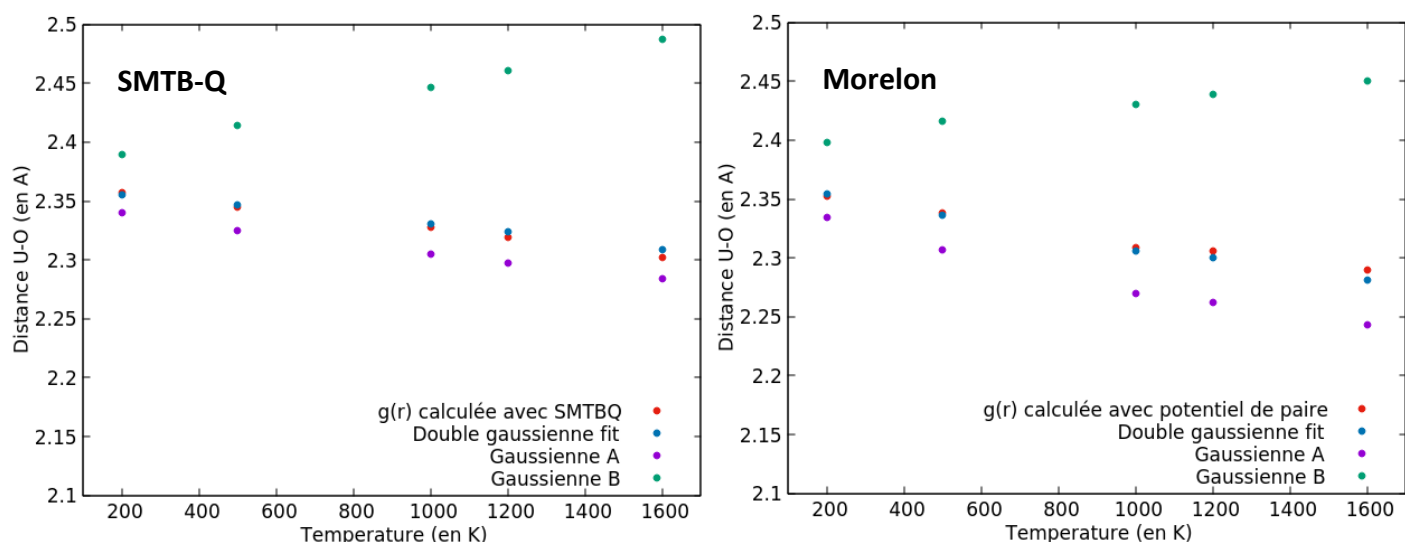


Figure 2.9 : Évolution du maximum des pics des distributions des distances U-O en fonction de la température. Cela pour les données calculées avec les deux potentiels, l'ajustement à deux gaussiennes et des deux fonctions qui la compose.

#### b. Distance entre les positions moyennes d'U-O

Un autre calcul est aussi étudié, la distance entre les positions moyennes d'U-O. C'est-à-dire qu'au cours d'une simulation évoluant dans le temps, une position moyenne est calculée pour chaque atome. Il est important de noter que ce calcul est différent du précédent. Les distances entre les positions moyennes de chaque atome ne sont pas les mêmes que la moyenne des distances instantanées. En calculant la distance entre les positions moyennes U-O, il est vu qu'elle augmente avec la température (calcul fait par Paul Fossati qui n'a pas été publié à ce jour).

#### c. Discussion

Nous observons qualitativement les deux mêmes résultats que ceux observés expérimentalement soit, la dilatation de la boîte avec une augmentation des distances entre positions moyennes des atomes et la diminution des distances instantanées U-O. Cela, avec les deux potentiels utilisés, un simple potentiel de paires et un potentiel à charges variables bien plus complexe. D'un côté nous avons donc une diminution de la moyenne des distances instantanées U-O avec la température de l'autre une augmentation de la distance entre les positions moyennes d'U-O. Ces deux résultats peuvent paraître contradictoire mais il n'en est rien. La distance entre les positions moyennes d'U-O augmente avec la température ce qui est logique ; dû à la dilatation thermique la boîte se dilate, le volume augmente et les atomes se distancent. La structure d' $\text{UO}_2$  à ces températures est toujours fluorine. Cette structure est confirmée par le calcul des spectres DRX en figure 2.4 de la partie précédente. L'étude expérimentale de Prieur et al.<sup>54</sup> confirme aussi que la structure reste  $Fm\bar{3}m$  lorsque la température augmente.

En revanche la moyenne des distances U-O instantanées diminue avec la température qui augmente. Ceci est dû à des effets de structure des vibrations. Les atomes bougent plus et les distances varient d'où l'étalement de la distribution. Lorsque l'atome d'oxygène vibre sur sa position d'équilibre, il ne reste pas en moyenne à équidistance de tous les atomes d'uranium autour, la vibration est plutôt elliptique que sphérique. Cela est en accord avec le fait que l'ajustement de la distribution des

distances soit meilleur avec deux gaussiennes qu'une par exemple. En effet, plusieurs distances sont décrites dans cette distribution et une combinaison linéaire permet une meilleure description. Ceci est retrouvé par des études théorique comme celle d'Annamareddy et al.<sup>55</sup> qui, traçant la densité d'oxygène dans le plan (110) trouve une occupation des sites fluorine d'oxygène de forme triangulaire avec les angles arrondis, et non sphérique. Ou encore une étude de P. Fossati non publiée encore montrant en 3D les sites de vibration des atomes d'oxygène qui sont de forme tétraédrique. Ou encore l'étude expérimentale de Willis<sup>56</sup> par diffraction de neutron qui trouve que le site d'oxygène doit être elliptique.

Nous pouvons alors apporter une autre explication que l'apparition locale d'une phase de moins haute symétrie  $Pa\bar{3}$  pour ce doublement et contraction de la distance U-O. De façon générale, le fait que deux potentiels très différents – un simple potentiel de paires et un potentiel empirique à charges variables plus complexe – permettent de retrouver des résultats identiques prouve qu'il n'y a pas de changement de symétrie dû à de fines interactions. Il est fort plus probable que ce soit simplement les vibrations des atomes qui soit à l'origine de l'évolution de ces distances U-O. Prieur et al.<sup>54</sup> explique d'ailleurs la diminution des distances U-O à l'aide d'un modèle de vibration d'Einstein.

En conclusion, cette étude des distances U-O met en accord les résultats de nos simulations à l'aide de deux potentiels empiriques avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux.

## 2. 1. Les stœchiométries $\text{UO}_{2+x}$ avec $0.01 \leq x \leq 0.234$ en température

Dans un second temps, nous nous intéressons à la structure des phases  $\text{UO}_{2+x}$  avec  $0.01 \leq x \leq 0.234$  que nous nommons 'stœchiométries intermédiaires'. L'exploration de ces stœchiométries est faite dans le but d'observer des éléments de transition de phases ou les structures mises en jeu à haute température, c'est-à-dire la phase monophasée  $\text{UO}_{2+x}$ . Bien que les structures présentées dans la suite n'aient pas de réalité physique aux basses températures, puisque le domaine est biphasé, il est néanmoins intéressant d'observer leur évolution avec la température.

### 2. 2. 1. Construction des boîtes de simulation

Nos calculs sont effectués en dynamique moléculaire (DM) à l'aide du logiciel LAMMPS utilisant le potentiel SMTB-Q. Les calculs s'établissent en deux étapes, un premier temps de chauffe/refroidissement, puis un second temps de dynamique moléculaire à température constante pour s'assurer que les systèmes aient le temps de s'équilibrer à la température voulue. La température augmente/diminue de 100K en 100K sur 50 picosecondes. Puis les boîtes évoluent à température constante pendant 50ps à chaque palier de température.

Deux systèmes sont étudiés dans la suite (cf. figure 2.10):

- Le système dit 'phase refroidie' qui correspond à une maille  $\text{UO}_2$  à laquelle des interstitiels isolés sont ajoutés et repartis aléatoirement. Ce système part de 1900K et est refroidi jusqu'à 0K.
- Le système dit 'phase chauffée' qui correspond à une maille  $\text{U}_4\text{O}_9$  à laquelle des cuboctaèdres (COT) sont aléatoirement retirés. Ce système démarre à 0K et est chauffé jusqu'à atteindre 1900K.

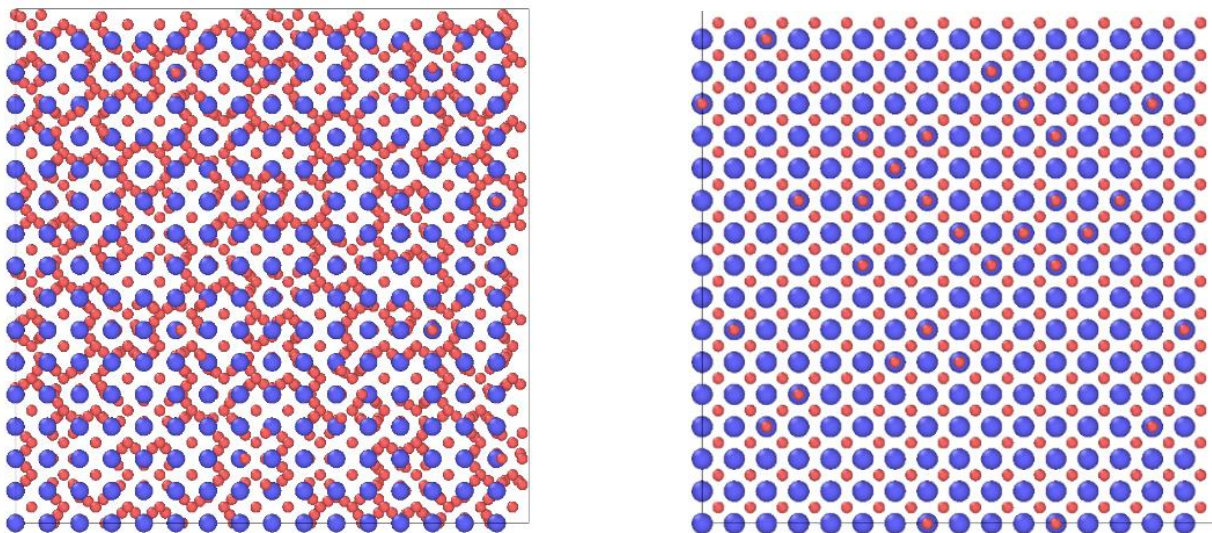


Figure 2.10 : Exemple de structures pour chaque système étudié : dans un cas la phase contenant des COT qui est chauffée (à gauche). Dans un autre, la phase avec la même stœchiométrie qui est refroidie mais avec des interstitiels isolés (à droite). Les atomes en bleu sont des uranium et les rouge des oxygène.



Pour chacun des deux systèmes, six stœchiométries sont étudiées  $\text{UO}_{2.01}$ ,  $\text{UO}_{2.05}$ ,  $\text{UO}_{2.1}$ ,  $\text{UO}_{2.15}$ ,  $\text{UO}_{2.2}$  et  $\text{UO}_{2.234}$  qui correspond à  $\text{U}_4\text{O}_9$ . Une étude plus approfondie de  $\text{U}_4\text{O}_9$  chauffé sera présentée dans la suite. Dans cette partie nous nous contenterons de comparer les stœchiométries intermédiaires des systèmes chauffés (contenant des COT) et refroidis (contenant uniquement des interstitiels isolés). Le décompte exact des atomes de chaque système pour toutes les stœchiométries est présenté dans le tableau 2.2. Nos boîtes sont de taille  $8 \times 8 \times 8$ , soit  $2 \times 2 \times 2$  de la maille conventionnelle de  $\text{U}_4\text{O}_9$ .

Concernant la structure du système chauffé, les calculs ont été fait deux fois avec des graines aléatoires différentes pour générer des vitesses initiales. Cela, pour s'assurer qu'il n'y avait pas de particularité de départ qui fausserait les simulations en donnant des résultats dépendant du système initial. Les résultats obtenus sont bien identiques, nous présenterons donc dans la suite les résultats issus d'un seul jeu de calculs.

De plus, pour les systèmes refroidis, les calculs ont été recommencés en partant de différentes températures : 1100K, 1300K et 1600K. Ceci dans le but de s'assurer qu'en partant de 1900K la boîte ne se retrouvait pas entièrement désordonnée et restait figée sans bouger suffisamment lors du refroidissement. Ceci n'était pas le cas non plus, des résultats similaires ont été trouvés indépendamment de la température initiale. Dans la suite ne seront donc présentés que les calculs partant de 1900K.

<b>Boite <math>8 \times 8 \times 8</math> <math>\text{UO}_2</math> : 6144 atomes dont 4096 O et 2048 U</b>						
<b>Les systèmes refroidis</b>						
Stœchiométrie	2.01	2.05	2.1	2.15	2.2	2.234
Nombre d'atome total	6164	6246	6349	6451	6554	6624
Nombre d'interstitiels d'Oxygène	20	102	205	307	410	480
<b>Boite <math>8 \times 8 \times 8</math> <math>\text{U}_4\text{O}_9</math> : 6624 atomes dont 4576 O et 2048 U, 96 COT</b>						
<b>Les systèmes chauffés</b>						
Stœchiométrie	2.01	2.05	2.1	2.15	2.2	2.234
Nombre d'atome total	6164	6244	6349	6449	6554	6624
Nombre de COT	4	20	41	61	82	96

Tableau 2.2 : Récapitulatif des différents systèmes chauffés et refroidis qui sont lancés en MD.

Méthode : La détection des COT

Une fois les calculs terminés, nous explorons les différentes phases obtenues et leurs caractéristiques à l'aide de différents outils d'analyse. Nous utilisons en particulier un outil de détection des agrégats COT.

Le programme permettant de détecter les COT se base sur une approche purement géométrique. À l'aide d'un fichier de positions, tous les atomes d'oxygène sont répertoriés. Sachant que les centres des COT se situent en position d'interstitiel d'oxygène (position octaédrique par rapport aux atomes d'uranium), tous les centres putatifs sont listés. Puis, en défilant dans cette liste de centres, un décompte des atomes effectivement présents autour de ce centre fictif, dans un rayon défini, sont dénombrés. Si le dénombrement atteint 13, nombre d'atomes d'oxygène constituant le COT : alors nous comptons cela comme un COT. Cette méthode présente un avantage de simplicité d'analyse et

est rapide. Il ne peut en revanche rendre compte d'autres agrégats ou défauts dans la maille. De plus, certains agrégats très déformés à 13 atomes ne seront pas détectés puisque le décompte des atomes d'oxygène autour du centre fictif se fait dans un certain rayon. Au-delà de ce rayon, l'oxygène ne sera pas décompté.

## 2. 2. 2. Étude de l'évolution du nombre de COT et de leur rayon en fonction de la stœchiométrie et de la température

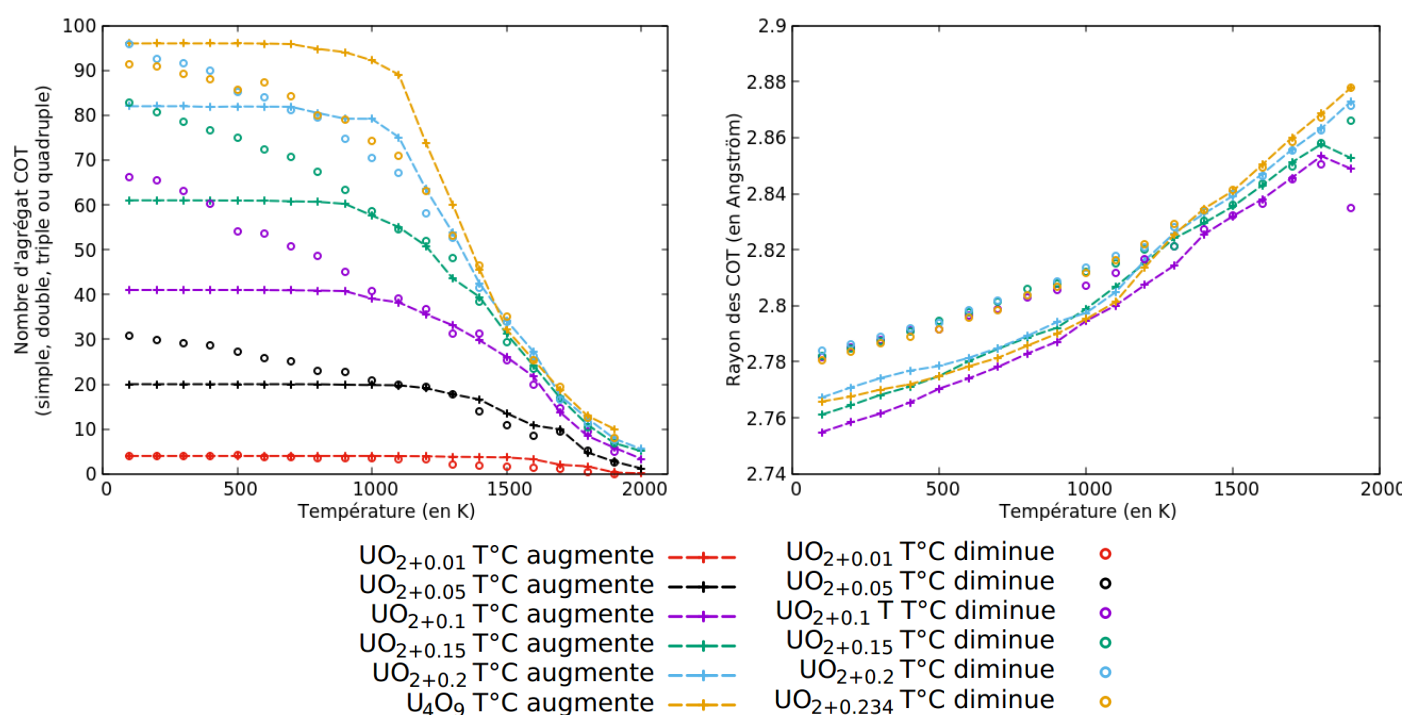


Figure 2.11 : À gauche, l'évolution du nombre de COT pour les systèmes chauffés (lignes en pointillés) et refroidis (points ronds) pour chaque stœchiométrie étudiée. À droite, l'évolution du rayon de ces COT pour chaque système, chauffé (lignes en pointillés) et refroidi (points ronds).

Pour caractériser les structures obtenues nous commençons par dénombrer le nombre de cubocatèdres (COT) dans chaque structure et calculons le rayon de ceux-ci. Pour cela nous utilisons le code de détection des COT exposé précédemment. Un rayon est calculé en détectant le centre et en moyennant l'ensemble des distances oxygène au centre - oxygène au bord du même COT. Une moyenne des rayons de tous les COT à une température donnée est ensuite effectuée.

Concernant les rayons, seules les évolutions des stœchiométries suffisamment grandes sont présentées. En effet, puisque ceux-ci sont calculés comme une moyenne sur les différents COT présents au cours du temps dans la structure, les résultats sont très variables sur un petit échantillon surtout à haute température. Il a donc été choisi de ne pas les présenter.

Les résultats sont présentés sur la figure 2.11. Les observations et résultats tirés sont présentés d'abord pour le système chauffé puis refroidi puis une rapide comparaison des deux. La discussion des résultats se fait ensuite.



#### a. Phase chauffée

Dans ce système partant de COT à 0K, le nombre de COT reste constant à basse température pour toutes les stœchiométries. En effet, un plateau est observé quelle que soit la stœchiométrie. Puis, à partir d'une température seuil et pour chaque stœchiométrie, le nombre de COT se met à diminuer. Les COT disparaissent. Ce seuil dépend de la stœchiométrie. Par exemple, à 800K il y a les premières disparitions de COT pour la phase  $U_4O_9$  chauffée contre 1300K pour la stœchiométrie  $UO_{2.05}$  chauffée.

Le rayon des COT augmente avec la température pour toutes les stœchiométries. Néanmoins, l'augmentation du rayon n'est pas linéaire et une cassure de pente à partir d'une température seuil est observée. Cette cassure de pente a lieu à différentes températures en fonction de la stœchiométrie. Elle se produit dans les alentours de 1000-1200K pour les stœchiométries présentées.

Pour les différentes phases du système chauffé, les évolutions du nombre de COT et de leur rayon suivent un même schéma composé de deux régimes : un premier à basse température, puis un changement à une température seuil qui marque le début du second comportement aux hautes températures. Ces températures seuils varient selon la stœchiométrie et ne sont pas toujours les mêmes dans le cas de l'évolution du nombre de COT ou de leur rayon. Par exemple, pour  $U_4O_9$  le nombre de COT commence à diminuer autour de 800K, mais la pente des rayons n'est modifiée qu'à partir de 1100K.

#### b. Phase refroidie

Une première observation est que dans le système refroidi, les agrégats de type COT se forment effectivement. En partant d'atomes d'oxygène placés en interstitiels, ceux-ci se regroupent pour former des COT. Plus la température diminue, plus le nombre d'agrégat augmente. L'augmentation du nombre d'agrégat est continue avec la température. C'est-à-dire qu'aucun palier du nombre d'agrégat n'est pas observé.

Concernant l'évolution des rayons de COT, passée une certaine température en refroidissant, toutes les stœchiométries présentent des COT de même rayon. Cela se produit autour de 800-900K. Aux basses températures, tous les points sont confondus. Aux hautes température les rayons ne sont pas confondus et ont des comportements différents selon leur stœchiométrie. Par exemple, la stœchiométrie  $UO_{2.234}$  refroidie montre des rayons de COT diminuant plus rapidement de 1900 à 1000K que la stœchiométrie  $UO_{2.1}$  qui révèle une pente plus douce.

#### c. Comparaison des deux systèmes

En comparant les deux systèmes chauffé et refroidi, il est visible qu'aux hautes températures, les évolutions du nombre de COT sont confondues pour les deux systèmes. Il en va de même pour l'évolution du rayon des COT, les deux systèmes se superposent aux hautes températures. Les points sont confondus avec les courbes en pointillés. En revanche aux basses températures, les deux systèmes divergent et montrent des résultats différents. Pour le système refroidi, davantage de COT se forment aux basses températures contre le palier pour le système chauffé affichant un nombre constant de COT. Cela laisse présager des indices d'une phase unique aux hautes températures qu'il est possible de retrouver dans nos calculs. Ce point sera approfondi dans la partie discussion.

Dans la suite il s'agit d'étudier avec plus de précision la nature des agrégats présents dans ces structures. De nouveau agrégats apparaissent.

### 2. 2. 3. Apparition de COT dits ‘multiples’.

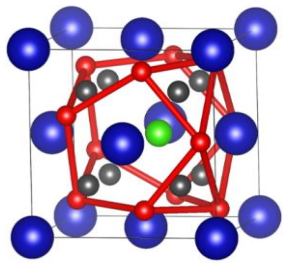
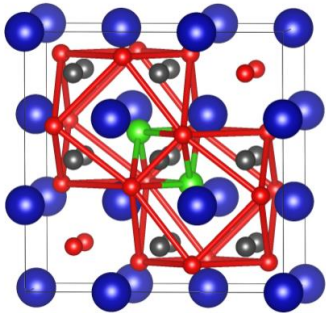
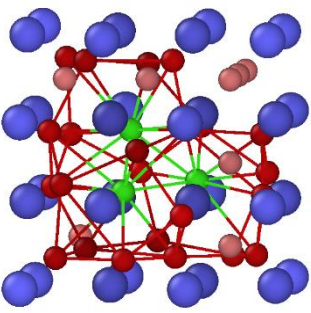
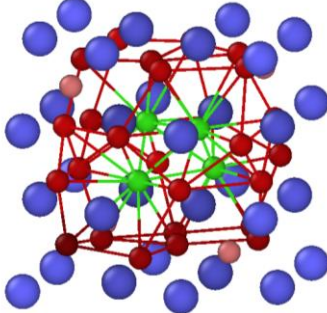
COT $I_5^{CX}$ (1 centre) – COT 1	COT double (2 centres) – COT 2	COT triple (3 centres) – COT 3	COT quadruple (4 centres) – COT 4
			
Energie de liaison			
-0.808 eV/O <sup>+</sup>	-0.805 eV/O <sup>+</sup>	-0.810 eV/O <sup>+</sup>	-0.838 eV/O <sup>+</sup>
Nombre d’oxygène ajoutés pour former l’agrégat			
5	6	7	7

Tableau 2.3 : Présentation des 3 types de COT ‘multiples’ rencontrés dans notre maille et du COT classique. Pour chacun, le nombre d’atome d’oxygène à ajouter à la maille de fluorine pour former ces agrégats est indiqué. De plus, leur énergie de liaison par atome d’oxygène a été calculée dans une boîte UO<sub>2</sub> contenant un agrégat isolé.

Lors de l’exploration de nos boîtes, nous observons des agrégats plus gros que le COT  $I_5^{CX}$  connu et le COT 2 détecté par A. Soulié dans sa thèse. Les COT 2 dits ‘doubles’, c’est-à-dire constitués de deux COT imbriqués l’un dans l’autre avaient déjà été détectés. Dans nos calculs nous identifions deux autres types de COT ‘multiples’. Les COT ‘triples’ à trois centres et les COT ‘quadruples’ à quatre centres. Pour former ces COT, il n’est pas nécessaire de multiplier le nombre d’oxygène par deux, trois ou quatre. L’ajout d’un ou deux atomes d’oxygène est suffisant pour passer d’un COT  $I_5^{CX}$  à un COT à deux, trois ou quatre centres. Pour former un COT  $I_5^{CX}$ , 5 oxygène supplémentaires sont nécessaires par rapport à la structure fluorine. Pour un COT double, 6 atomes d’oxygène. Puis pour former un COT à trois et quatre centre, il n’en faut que 7. Cela montre que pour former de gros agrégats une simple réorganisation de la structure fluorine et l’ajout d’un ou deux interstitiels d’oxygène, en plus des cinq nécessaire à l’agrégats  $I_5^{CX}$ , suffisent. Ce mécanisme est similaire à la formation d’agrégats dans le fer cubique centré (body centered cubic) sous irradiation<sup>57</sup>. Un résumé des quatre types de COT trouvés dans nos structures est fait dans le tableau 2.3.

Dans la partie précédente, nous n’avions pas différencié les types de COT et deux/trois/quatre COT imbriqués l’un dans l’autre étaient comptabilisés comme deux/trois/quatre COT distincts.

Nous avons cherché à les isoler pour calculer leur énergie de liaison par atome d’oxygène. En calculant les énergies de liaison, nous trouvons que les plus gros agrégats à trois et quatre centres ont des énergies de liaison plus basses que les COT  $I_5^{CX}$  et à deux centres. C’est-à-dire qu’ils sont en théorie plus stables, même si les différences d’énergie sont faibles : dans le tableau est indiqué que l’énergie

de liaison par oxygène est de  $-0.808 \text{ eV/O}^+$  pour un COT  $I_5^{CX}$  et de  $-0.838 \text{ eV/O}^+$  pour un COT à quatre centres.

Ces COT imbriqués qui seront nommés dans la suite par COT ‘multiples’, sont présents à toutes les stœchiométries et quasiment toutes les températures. Nous cherchons par la suite à dénombrer exactement le nombre de ces agrégats aux différentes températures et stœchiométries étudiées. Le même code est utilisé pour faire ce dénombrement que celui permettant de détecter et compter les COT  $I_5^{CX}$ , à l’exception que lorsqu’un atome d’oxygène est détecté comme étant engagé dans deux, trois ou quatre COT différents, alors il est considéré que cet atome appartient à un COT ‘multiple’. La figure 2.12 montre les évolutions du nombre de chaque COT ‘multiple’ détecté dans nos structures. Nous étudions ces résultats selon le système concerné puis comparons les deux.

#### a. Système chauffé

Concernant le système chauffé, il est notable que l’agrégat majoritaire est le COT  $I_5^{CX}$  à un centre. Quelques agrégats à deux centres sont observés à partir de 1000K, ils atteignent un maximum à 1300K puis disparaissent lorsque la température continue d’augmenter. Les agrégats à trois et quatre centres sont eux quasiment inexistantes dans ce système.

#### b. Système refroidi

En revanche, dans le système refroidi, beaucoup de COT ‘multiples’ apparaissent lorsque la température diminue. La quantité de COT à deux, trois et quatre centres augmente pour toutes les stœchiométries quand la température diminue. Le seul agrégat restant constant ou diminuant est le COT  $I_5^{CX}$ . En effet, sur la figure 2.12 représentant l’évolution du nombre de COT  $I_5^{CX}$ , il est visible que la courbe stagne voire décroît à partir de 1300-1100K vers les plus basses températures. Finalement, sur le décompte total du nombre de COT présenté dans la partie précédente sur la figure 2.11, le nombre de COT  $I_5^{CX}$  dans le système refroidi ne compte que pour un faible nombre. La majorité des COT décomptés sont engagés dans des structures de COT ‘multiples’.

#### c. Comparaison des deux systèmes

Comme précédemment, les deux systèmes coïncident aux hautes températures et divergent aux basses températures. Cela particulièrement pour les agrégats COT  $I_5^{CX}$  et ceux à deux centres. Pour les plus gros agrégats à trois et quatre centres, c’est plutôt une particularité du système refroidi. Au-delà de 1300K il y a en moyenne moins de 1 COT triple ou quadruple dans la maille pour toutes les stœchiométries soit, quasiment aucun. Par contre, un bien plus grand nombre de COT ‘multiples’ sont présents dans les structures refroidies que dans les structures chauffées. Ces dernières présentent principalement des COT  $I_5^{CX}$  initialement présent dans la maille et des COT à deux centres aux plus hautes températures. Les structures refroidies montrent un nombre croissant d’agrégats ‘multiples’ lorsque la température diminue.

### 2. 2. 4. Organisation des $I_5^{CX}$ dans la maille

Dans la partie bibliographie, il a été vu que les COT de la phase  $\text{U}_4\text{O}_9$  sont placés à des distances spécifiques les uns des autres :  $1.87a_0$  entre premiers voisins et  $2.24a_0$  pour les seconds voisins. Les

distances entre les COT de type  $I_5^{CX}$  sont calculées pour évaluer si les structures étudiées respectent ces distances de  $U_4O_9$ . Les histogrammes des distances entre  $I_5^{CX}$  à 100K et 1600K pour les stœchiométries 2.1 et 2.2 sont montrés en figure 2.13.

À 100K, les systèmes chauffés partant de COT en site  $U_4O_9$  présentent naturellement les pics de cette phase à savoir autour de  $1.87a_0$  et  $2.24a_0$ . En revanche les distances entre COT sont beaucoup plus étalées pour les systèmes refroidis. Des pics bien définis comme dans les structures chauffées ne sont pas obtenus ce qui traduit un grand nombre de distances observées dans les mailles. Les distances minimales entre COT pour ces deux boîtes sont plus petites que celle de  $U_4O_9$ . Lorsque la stœchiométrie augmente, c'est-à-dire que le nombre de COT augmente, cette distance minimale décroît : elle est de  $1.55a_0$  à  $UO_{2.1}$  pour finir à  $1.22a_0$  à  $UO_{2.2}$ . La stœchiométrie  $UO_{2.2}$  a un pic de grande intensité à  $1.87a_0$ , ce qui montre qu'un grand nombre de COT sont espacés de cette distance.

À 1600K, les systèmes chauffés ne présentent plus uniquement les pics caractéristiques de la phase  $U_4O_9$ . Beaucoup d'autres distances sont obtenues et les distributions s'étalent. Seul le pic à  $1.87a_0$  reste visible pour chaque stœchiométrie présentée. Il est d'ailleurs intéressant de voir que ce même pic apparait aussi pour les systèmes refroidis. Les histogrammes des distances deviennent identiques pour les deux systèmes. Les systèmes chauffés et refroidis pour ces deux stœchiométries présentent des distances entre COT équivalentes.

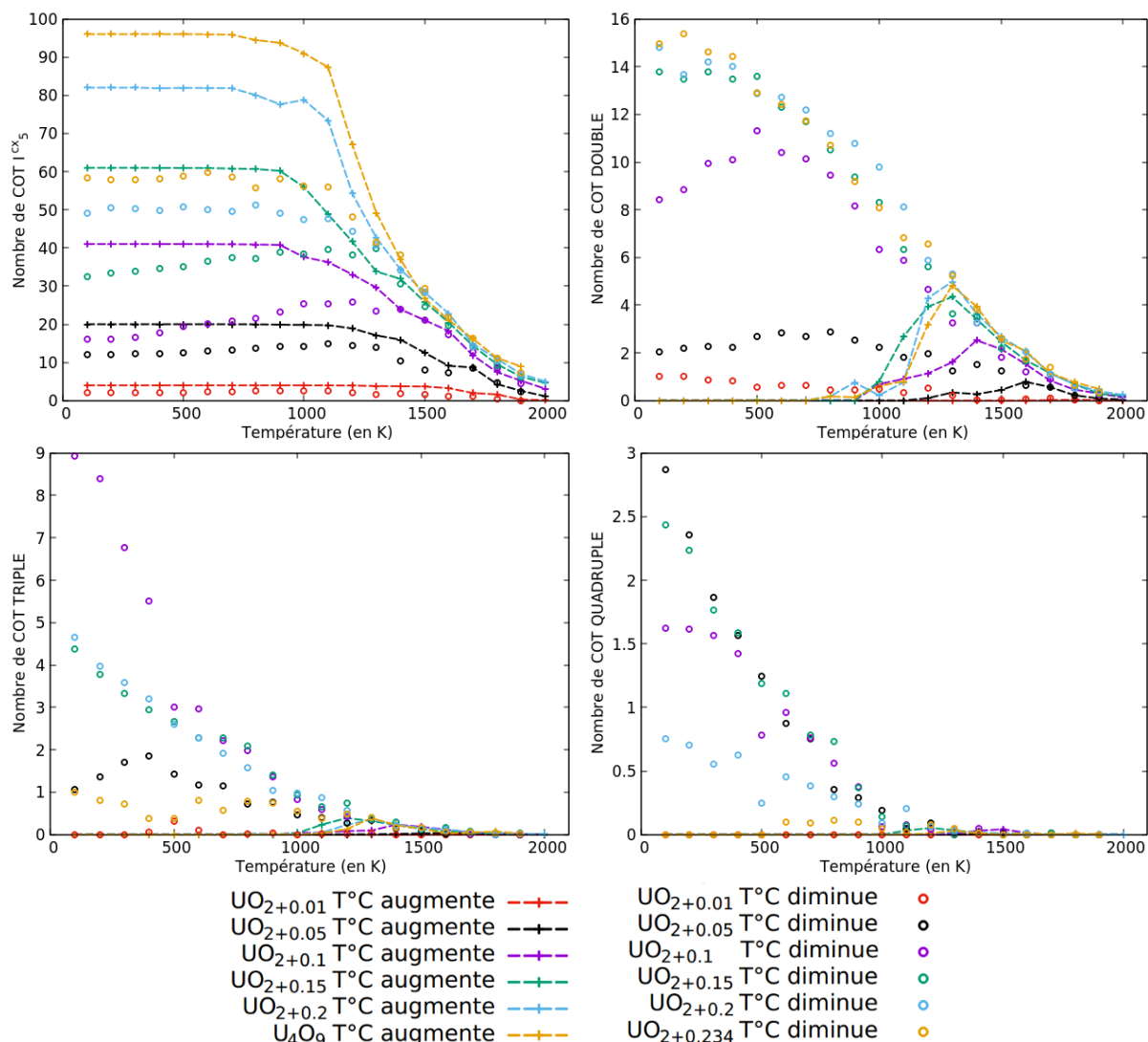


Figure 2.12 : Évolution du nombre de COT 'multiples' dans chacun des deux systèmes refroidi (petits ronds) et chauffé étudiés (lignes pointillées). Les quatre agrégats étudiés sont les COT  $I_5^{CX}$ , et ceux à deux, trois et quatre centres.

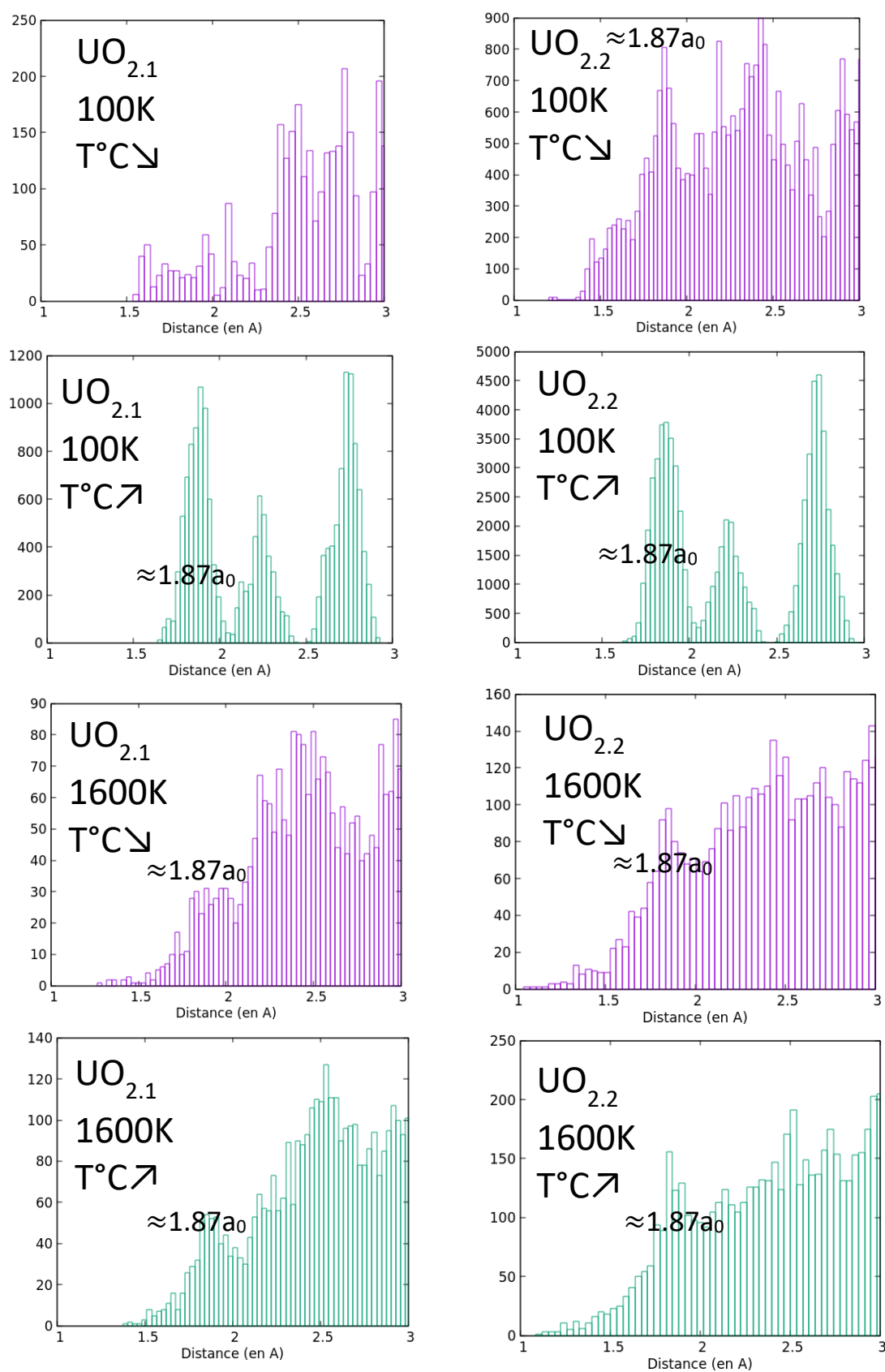


Figure 2.13 : Histogrammes des distances entre centres des COT  $I_5^{CX}$  pour deux stœchiométries  $\text{UO}_{2.1}$  (en violet) et  $\text{UO}_{2.2}$  (en vert), deux températures 100K et 1600K et chacun des deux systèmes refroidis et chauffés.

## DISCUSSION

Concernant l'étude des stœchiométries intermédiaires  $\text{UO}_{2+x}$  avec  $0.01 \leq x \leq 0.234$ , comme attendu, ces phases ne présentent pas de domaine biphasée  $\text{UO}_2$  et  $\text{U}_4\text{O}_9$  à basse température. En effet, il est quasiment impossible que la dynamique moléculaire soit à elle seule suffisante pour obtenir cela dans un temps de calcul raisonnable et avec nos tailles de boîtes.

Aux basses températures, il est clair que les deux systèmes refroidi et chauffé ne sont pas équivalents, et ce pour toutes les stœchiométries étudiées. Les propriétés calculées comme le nombre de COT  $I_5^{CX}$ , leur rayon, les distances au plus proche voisin et le nombre de COT 'multiples' sont toutes différentes.

En revanche, il est visible qu'aux hautes températures, nos systèmes refroidis et chauffés coïncident. Passé le seuil de 1400-1500K, la plupart des caractéristiques ont convergé pour les différentes stœchiométries. Par exemple, la stœchiométrie  $\text{UO}_{2.15}$  où le nombre de COT et leur rayon sont identiques pour les deux systèmes à partir de 1400K. Ou les distances entre COT qui sont identiques à 1600K pour les stœchiométries 2.1 et 2.2. En d'autres termes, en partant de deux systèmes totalement différents mais ayant le même nombre d'oxygène, nous pouvons simuler des phases identiques aux hautes températures. Cela permet de dire qu'une phase monophasée aux hautes températures est retrouvée par nos calculs. Celle-ci pourrait correspondre à la phase désordonnée  $\text{UO}_{2+x}$ . Cet accord entre les deux systèmes n'est probablement atteint qu'aux hautes températures où il est aisé pour les atomes d'oxygène de diffuser dans un temps raisonnable. Donc quel que soit le point de départ de la simulation, les atomes ont le temps de diffuser vers leur position favorable.

Dans nos calculs, cette phase commune  $\text{UO}_{2+x}$  aux hautes températures présente des COT  $I_5^{CX}$  à toutes les stœchiométries. Plus la température augmente, plus le nombre de COT tend vers zéro. Aux très hautes températures supérieures à 1800K moins de 10 COT sont détectés, voire 0 pour les petites stœchiométries. Cela est cohérent avec les travaux de thèse de Y. Ma<sup>36</sup> qui trouvait les agrégats  $I_5^{CX}$  comme les plus cohérents avec ses mesures de diffusion de neutron et raffinement Rietveld pour  $\text{UO}_{2.16}$  autour de 1600K.

Les températures à partir desquelles les différentes caractéristiques divergent ne sont pas identiques selon la caractéristique étudiée (rayon des COT, nombre de COT). De plus, ces températures seuils sont peu cohérentes avec les valeurs expérimentales attendues pour la transition de phase vers le domaine monophasé. Par exemple, les nombres de COT pour la stœchiométrie  $\text{UO}_{2.1}$  divergent à 1000K contre 1400K pour leur rayon et expérimentalement la valeur de transition de phase attendue est à un peu moins de 825K, d'après le diagramme de phase expérimental<sup>1</sup>. Peu d'éléments d'une transition de phases peuvent être apportés à l'aide de nos calculs.

Dans les systèmes refroidis, beaucoup d'agrégats COT 'multiples' sont observés. Il peut être supposé qu'à basse température, les atomes pouvant moins diffuser il est plus stable de former ces agrégats imbriqués que de laisser les atomes d'oxygène en interstitiels isolés – le temps de former un COT  $I_5^{CX}$  serait trop long. En effet, en supposant que les COT veuillent respecter une distance minimale comme dans  $\text{U}_4\text{O}_9$ , il devient difficile de former de nouveaux COT sans que ceux-ci soient trop proches d'un autre déjà présent. Il a été évoqué dans le Chapitre 1 Partie 2 qu'en plaçant des COT aléatoirement dans une maille en respectant la distance de  $1.87a_0$ , passé  $\text{UO}_{2.1465}$ , un blocage stérique survient et empêche d'ajouter de nouveaux COT. Pour continuer d'en ajouter sans déplacer ceux déjà formés, il faut les disposer en diminuant la distance minimale. Dans les systèmes refroidis, il est fort probable que les premiers COT se formant aux hautes températures soient placés à des positions aléatoires. Plus la température diminue et plus le nombre de COT augmente, mais la diffusion devient plus difficile et les COT formés se retrouvent 'figés' limitant la formation d'autres COT. Le blocage stérique empêche

le respect de cette distance entre COT. Cela explique que la distance minimale entre COT décroît lorsque la stœchiométrie augmente, il est de plus en plus difficile de placer des COT éloignés sans réorganisation. De plus, pour  $\text{UO}_{2.2}$  à 100K, un grand pic à  $1.87a_0$  est visible sans que ce soit la distance minimale. Les COT veulent respecter cette distance sans toujours y parvenir lorsque la concentration en oxygène est élevée et que la diffusion est lente. Les atomes d'oxygène ont alors le choix entre former un COT près d'un déjà existant ou de former des COT 'multiples'.

Dans les systèmes chauffés très peu de mouvement est observé avant les hautes températures, les COT  $I_5^{CX}$  étant les plus stables avec notre potentiel et la diffusion étant faible, ceux-ci restent en place jusqu'aux hautes températures. Dans ces structures, quelques COT à deux centres sont observés, mais ce phénomène est plus rare que dans celles refroidies. Sachant qu'aucune étude expérimentale n'a permis de mettre en évidence ces agrégats multiples, nous ne pouvons exclure l'hypothèse que ceux-ci sont une particularité du potentiel SMTB-Q.

En conclusion, cette étude a permis l'exploration de phase à différentes stœchiométries et températures. Une phase commune aux hautes température est retrouvée pour nos deux systèmes refroidi et chauffés. Cette phase pourrait représenter la phase  $\text{UO}_{2+x}$  désordonnée aux hautes températures. Dans nos calculs celle-ci présente des COT  $I_5^{CX}$  à toutes les stœchiométries. Néanmoins, la limite de cette méthode est que la dynamique moléculaire ne permet pas de décrire correctement le matériau aux basses températures inférieures à 1400K. Il s'agit donc de développer une nouvelle méthode pour effectuer cette étude.

## 2. 3. Caractérisation de la phase $U_4O_9$

Après l'étude des stœchiométries intermédiaires, nous cherchons à explorer la phase  $U_4O_9$  obtenue lors du chauffage. Nous partons de la structure connue d' $U_4O_9$  à 0K qui avait été longuement étudiée par A. Soulié lors sa thèse<sup>16,37</sup>. Contrairement à l'étude précédente sur les stœchiométries entre 2.01 et 2.234, nous savons que cette phase est détectée expérimentalement. Lorsque la température augmente, trois phases apparaissent successivement, les phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . Puis aux hautes températures, c'est la phase désordonnée  $UO_{2+x}$  qui apparaît. Les températures mises en jeu lors de ces transitions sont présentées dans le tableau 2.4.

Nous cherchons à retrouver des éléments permettant de décrire les différentes phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  de même que de mettre en évidence les transitions d'une phase à l'autre. Nous nous intéressons en particulier à la géométrie, à l'arrangement et au dénombrement de l'agrégat d'oxygène d' $U_4O_9$  : le cuboctaèdre (COT). Puis, nous regardons s'il est possible de mettre en évidence l'apparition de la phase désordonnée  $UO_{2+x}$  à haute température et d'observer sa structure.

### Méthode

Nos calculs en dynamique moléculaire sont faits dans LAMMPS avec le potentiel empirique SMTB-Q. La configuration de départ est la structure orthorhombique de  $U_4O_9$ , dans une boîte 8x8x8, contenant 6624 atomes, dont 2048 atomes d'uranium, 4576 atomes d'oxygène. Il y a 96 COT à 0K dans une boîte 8x8x8. Ces COT suivent un arrangement particulier qui a été décrit précédemment. Cette structure relaxée est notre point de départ. Nous chauffons cette boîte de 100K en 100K sur un temps de 50ps, de 0K à 2000K. À l'issue de l'étape de chauffage, nous effectuons une nouvelle dynamique moléculaire mais à température constante sur 50ps, de sorte à laisser le système s'équilibrer à la température voulue. Tous nos calculs se font à pression constante (NPT). Les analyses qui suivent dans cette partie sont issus de ces calculs.

La méthode de détection des COT est la même que dans la partie précédente. Il s'agit d'une étude géométrique. L'ensemble de l'étude qui sera présenté dans cette section reprend une partie des calculs de la thèse d'Aurélien Soulié<sup>37</sup>. Tous ces calculs à température finie ayant été perdus nous avons décidé de recommencer et d'approfondir cette étude de nouveau. Nous ne mentionnerons donc pas les travaux de la thèse précédente portant sur les calculs d' $U_4O_9$  en température dans la suite.

Type de transition	Température expérimentale <sup>38</sup>
$\alpha \rightarrow \beta$	350K
$\beta \rightarrow \gamma$	825K
$\gamma \rightarrow UO_{2+x}$	1400K

Tableau 2.4 : Température de transition de phase entre les trois phases de  $U_4O_9$  ;  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  et la phase  $UO_{2+x}$  à haute température.



### 2. 3. 1. Évolution du paramètre de maille

Expérimentalement, les trois phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  peuvent être repérées par les variations du paramètre de maille en fonction de la température<sup>38</sup>. En effet, sur la figure 6 de l'article de K. Naito, l'évolution du paramètre de maille en fonction de la température présente deux contractions à environ 350K et 825K. Celles-ci correspondent aux température de transition de la phase  $\alpha$  vers  $\beta$  et  $\beta$  vers  $\gamma$  respectivement. Ces observations expérimentales nous conduisent à chercher dans nos boîtes simulées des éléments de transitions de phases similaires. En récupérant le paramètre de maille de chaque boîte aux différentes températures et en moyennant au cours du temps, nous pouvons tracer la figure 2.14.

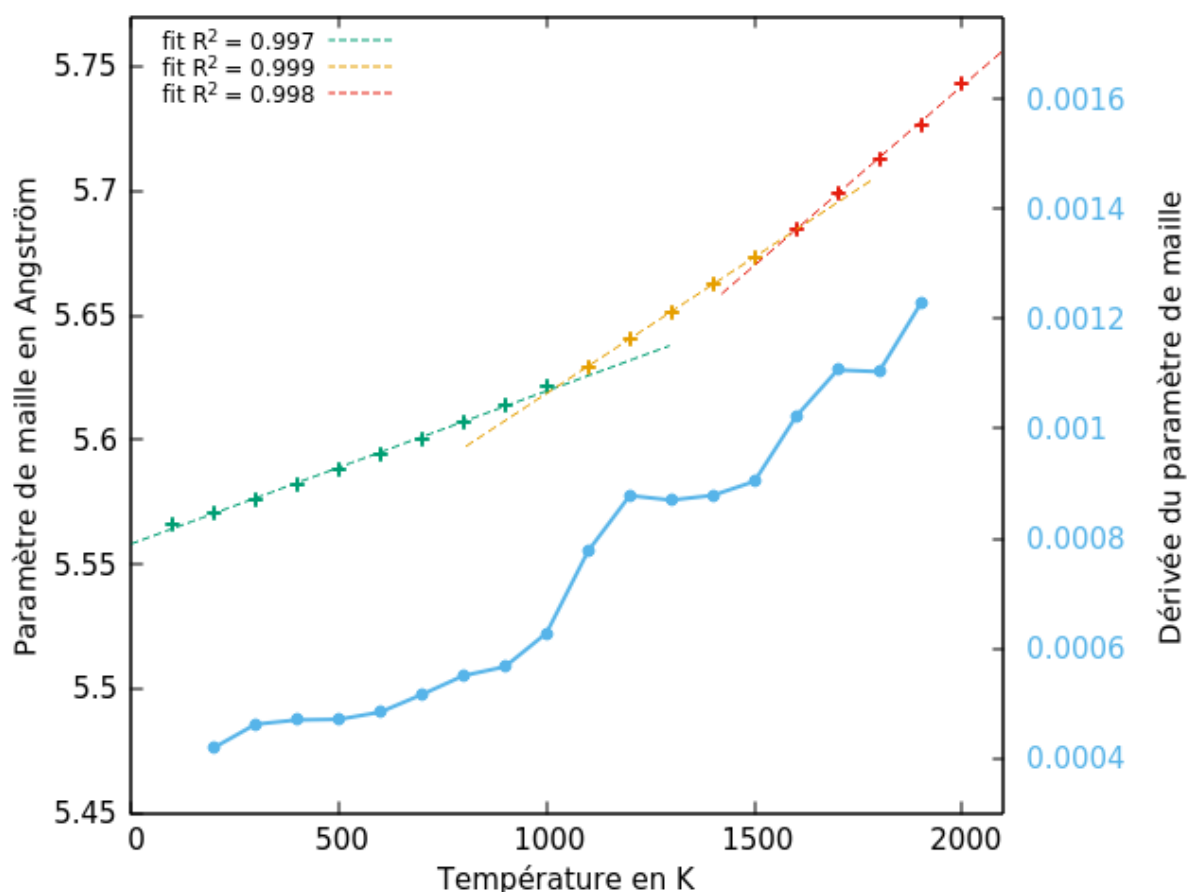


Figure 2.14 : Évolution du paramètre de maille de  $U_4O_9$  en fonction de la température. Chaque petite croix correspond à une moyenne au cours du temps d'une simulation pour une température donnée. Des régressions linéaires pour chaque portion de courbe sont représentés en pointillées et leur facteur de détermination  $R^2$  est indiqué dans la légende. Une dérivée instantanée pour chaque point est faite pour repérer les changements de pente de la courbe, cela correspond aux points en bleu.

Sur cette figure 2.14 il est visible que le paramètre de maille augmente avec la température – cela est dû à la dilatation thermique. Nous n'observons pas de contraction de volume. Cette augmentation ne se fait néanmoins pas de façon constante. Il est observé, deux ruptures de pente qui sont mises en avant par la dérivée instantanée du paramètre de maille : deux paliers distincts apparaissent. Un premier débutant à 1000K et un second à 1500K. Ces deux paliers témoignent d'un changement de pente marqué du paramètre de maille. Trois domaines sont distinguables. Un premier de 100K à 1000K, un second de 1100 à 1500K et le dernier de 1600 à 2000K. Ces régressions linéaires ont des

coefficients de détermination  $R^2$  supérieur ou égal à 0.997. L'ajustement par régression linéaire (en pointillés) sont en bon accord avec les calculs.

Même si les contractions de volume expérimentales n'apparaissent pas dans nos calculs, l'évolution du paramètre de maille nous apporte des informations. Ces changements de la croissance du paramètre de maille peuvent être des indices des différentes transitions phases de  $U_4O_9$  mais ne permettent pas de conclure seuls. Les températures des différents domaines ne sont pas identiques à celles des transitions expérimentales (cf. tableau 2.4), nos valeurs sont significativement plus hautes. De plus, nous trouvons que trois domaines contre les quatre phases attendues. Nous ne pouvons donc pas affirmer que ces changements de pentes soient témoins des transitions de phases. En revanche, ils sont peut-être la conséquence d'autres phénomènes se produisant dans les différentes phases. Ceci sera repris et discuté dans une partie plus bas.

Dans la suite nous étudions plus en détails la structure des boîtes  $U_4O_9$  chauffées. Plus particulièrement, les agrégats qui s'y forment, les cuboctaèdres.

### 2. 3. 2. Description de l'agrégat COT et comportement en température

Pour une étude plus précise des phases d' $U_4O_9$ , nous nous intéressons à l'organisation de l'agrégat COT dans les 3 phases d' $U_4O_9$  et la phase désordonnée à haute température  $UO_{2+x}$ .

Comme il a été vu dans le chapitre 1 l'arrangement particulier des COT à 0K respectant la distance minimale de  $1.87a_0$  est plus stable que des COT placés aléatoirement proches<sup>16</sup>. Nous rappelons que 'site  $U_4O_9$ ' désigne l'emplacement auquel un COT se situe dans la phase à 0K, cet arrangement initial respecte la distance minimale aux premiers voisins. En plus de cette organisation spécifique au sein de la maille où chaque COT se place, ces agrégats présentent aussi chacun une structure particulière. Un agrégat parfait dit  $I_5^C$  est symétrique. Or les COT présent à 0K ne sont pas symétriques. Ils présentent un décalage du centre et une rotation de quatre atomes d'oxygène constituant une face. Ce COT est nommé  $I_5^{CX}$ . Les décalages des centres engendrent une orientation particulière de la maille à 0K qui est alors rhomboédrique<sup>37,39</sup>. Ceci nous amène à nous demander si l'arrangement de ces COT et leur structure interne sont modifiés avec la température. Les COT restent-ils orientés de la même façon ? Restent-ils en site  $U_4O_9$  ? Ou encore, si ceux-ci jouent un rôle particulier dans les transitions de phases ou dans la description des différentes phases ?

Pour explorer cela, nous avons conduit trois études : l'étude du décalage des centres de COT, la symétrisation des COT et l'évolution du dénombrement et emplacement des COT lorsque la température augmente. Le tableau 2.5 ci-dessous résume ces trois points qui vont être présentés et discutés dans la suite.

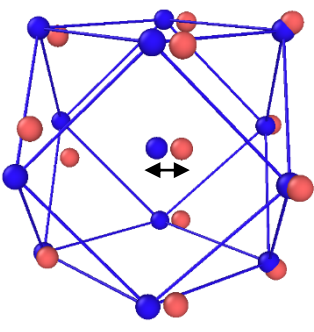
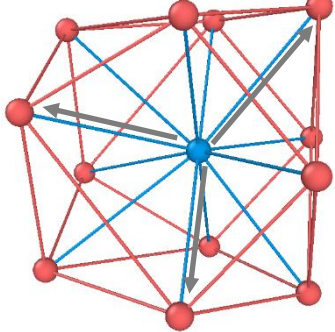
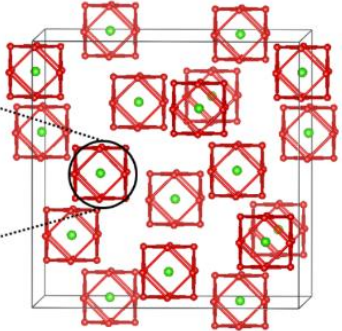
Etude de l' <b>orientation du décalage</b> entre le centre parfait en le centre décalé.	Etude des 12 distances reliant les O du COT au centre pour voir si le COT se <b>symétrise</b> .	Dénombrement des COT $I_5^{CX}$ , en site $U_4O_9$ et le nombre appartenant à chaque famille.
		

Tableau 2.5 : Récapitulatif des trois études menées sur les COT.

a. Décalage des centres

Dans un premier temps, nous étudions le décalage du centre des COT. Nous avons cherché à caractériser puis suivre ce décalage au cours du temps, lorsque la température augmente.

Nous rappelons que l'agrégat  $I_5^C$  est le COT parfaitement symétrique et  $I_5^{CX}$  est l'agrégat avec le centre décalé et une rotation de 4 atomes d'oxygène au bord. L'orientation du décalage est défini comme le vecteur allant du centre du COT parfait  $I_5^C$  vers le centre de celui d'intérêt,  $I_5^{CX}$ . La figure 2.15 ci-dessous illustre cela.

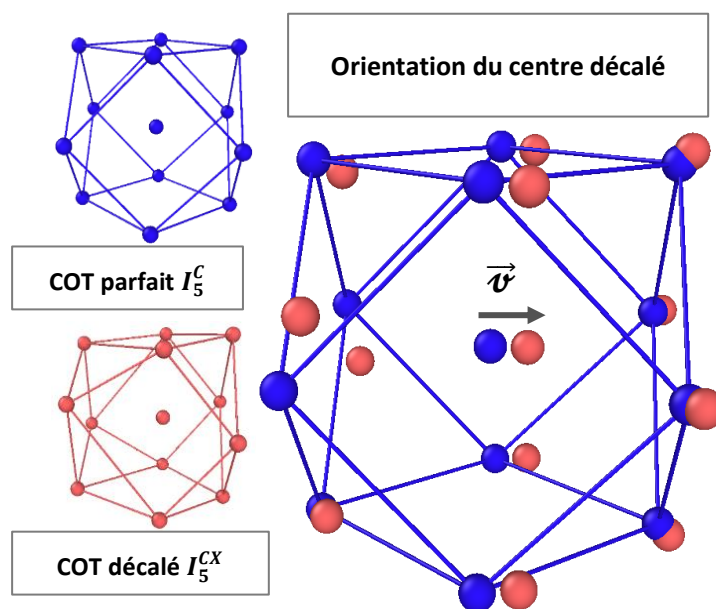


Figure 2.15 : Illustration de l'orientation  $\vec{v}$  du décalage entre les centres des COT.

Il est possible de regrouper les 12 COT présents dans la maille élémentaire d' $U_4O_9$  selon l'orientation de leur centre à 0K. Il vient alors que ces 12 COT peuvent être regroupés en 3 familles de 4 COT. Chaque famille présente une orientation selon une direction privilégiée.

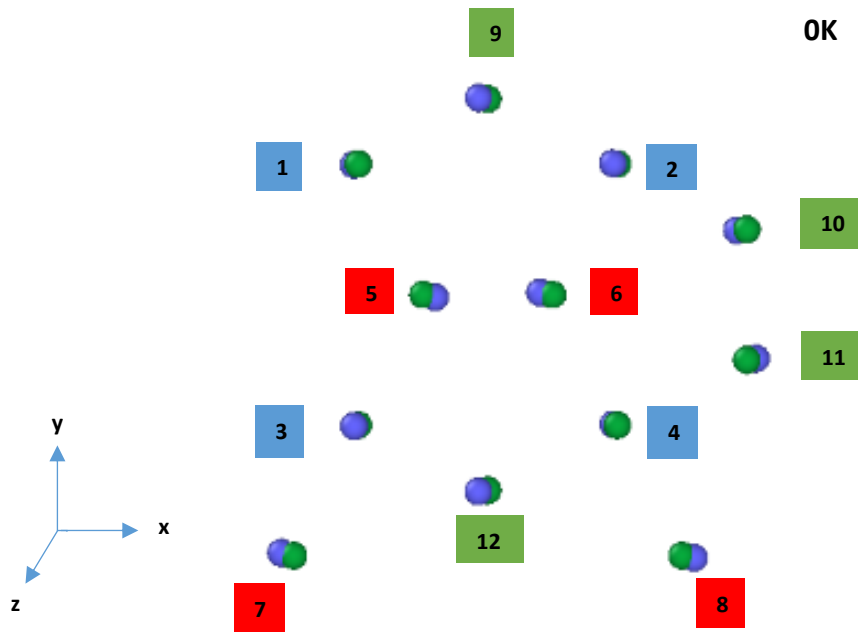


Figure 2.16 : Représentation des centres des 12 COT de la maille élémentaire de  $U_4O_9$  à 0K et répartition en trois familles des COT en fonction du décalage de leur centre à 0K. Les boules vertes correspondent au centre parfait  $I_5^C$  de référence et les boules bleues aux centres des COT  $I_5^{CX}$  d'intérêt. La numérotation associée à chaque COT est arbitraire et la couleur du numéro permet de regrouper les COT par famille tout en les distinguant.

Tel que montré sur la figure 2.16, les 12 COT sont repartis dans chacune des trois familles. Il est déjà visible que les décalages ne sont pas tous orientés dans la même direction. Il s'agit ensuite, de quantifier ces orientations et de suivre leur évolution lorsque la température augmente. Pour cela, le vecteur d'orientation  $\vec{v} = a\vec{x} + b\vec{y} + c\vec{z}$  est calculé pour chacun des 12 centres des COT de la maille. Les coefficients (a,b,c) sont retenus et moyennés sur le temps de simulation de dynamique moléculaire. Cela pour chaque température et chaque COT. Nous avons fait le choix de présenter seulement deux COT par famille – et non les 4 de chaque famille – les résultats étant identiques par famille. L'évolution des coefficients (a,b,c) en fonction de la température sont présentés en figure 2.17.

Cette figure montre que les trois familles ont un comportement spécifique. Il est intéressant de noter que dans le cas où la maille élémentaire de 828 atomes d' $U_4O_9$  est multipliée par  $2 \times 2 \times 2$ , alors il est toujours possible d'attribuer chacun des 96 COT ( $=12 \text{ COT} \times 2 \times 2 \times 2$ ) à une de ces trois familles.

La première famille, 'famille 1' sur la figure 2.17 correspond aux COT numérotés de 1 à 4, en bleu sur la figure 2.16. La spécificité de cette famille est que l'orientation de ses COT a une composante selon z qui est prépondérante par rapport aux deux autres axes et qui perdure avec la température qui augmente. L'orientation selon l'axe z peut être dans le sens -z ou +z. À basse température, c'est-à-dire en dessous de 300K, il est notable qu'une légère orientation selon les axes x et y est présente (coefficients a et b non nuls). Celle-ci disparaît à 300K, et les valeurs de a et b du vecteur oscillent autour de 0 jusqu'à 1000K. Au-delà de 1000K, les trois coefficients subissent de grands changements brusques.

La seconde famille correspond aux COT numérotés de 5 à 8 en rouge sur la figure 2.16. Selon la figure 2.17, cette seconde famille suit un comportement très similaire à la première, à l'exception que l'orientation se fait majoritairement selon l'axe x, dans le sens -x ou +x. De même qu'avec la première

famille, à basse température, les deux autres coefficients  $b$  et  $c$  du vecteur sont non nuls. Puis, passé 300K, ils oscillent autour de 0. À partir de 1200K, un brusque changement d'orientation s'observe sur un des COT suivi. Sur le suivi du décalage du premier COT de cette famille (graphique de gauche), le changement brusque n'est pas observé car les températures ne continuent pas après 1100K. En effet, le fait de suivre un COT donné n'est plus possible une fois le COT disparu, ce qui se produit aux hautes températures.

Si les deux premières familles avaient des comportements similaires voire identiques. Cela n'est pas le cas pour la troisième et dernière famille. Elle correspond aux COT numérotés de 9 à 12 sur la figure 2.16, en vert. Les évolutions du vecteur d'orientation de cette famille sont : le coefficient  $b$  est nul jusqu'à 800K puis se met à osciller autour de 0. Les coefficients  $a$  et  $c$  sont non nuls aux basses températures. L'orientation se fait selon les axes  $x$  et  $z$ . Puis, entre 300K et 400K, les coefficients  $a$  et  $c$  se rapprochent de 0 et oscillent autour de cette valeur, cela continue ensuite aux hautes températures.

Cette étude nous permet de confirmer que l'augmentation de la température influe sur l'orientation des centres des COT. Ces derniers peuvent être regroupés en trois familles dont les orientations des centres suivent des évolutions spécifiques. Les deux premières ont des comportements très similaires et la troisième se distingue. Quelle que soit la famille, il est toujours observé un changement d'orientation autour de 300-400K. Ce changement d'orientation autour de 300-400K se traduit par une désorientation : à partir de là au moins deux des composantes du vecteur de décalage oscillent autour de zéro pour chacune des familles. Cela nous laisse à penser qu'une symétrisation des COT s'opère lorsque la température augmente. Cette idée est explorée dans la partie suivante.

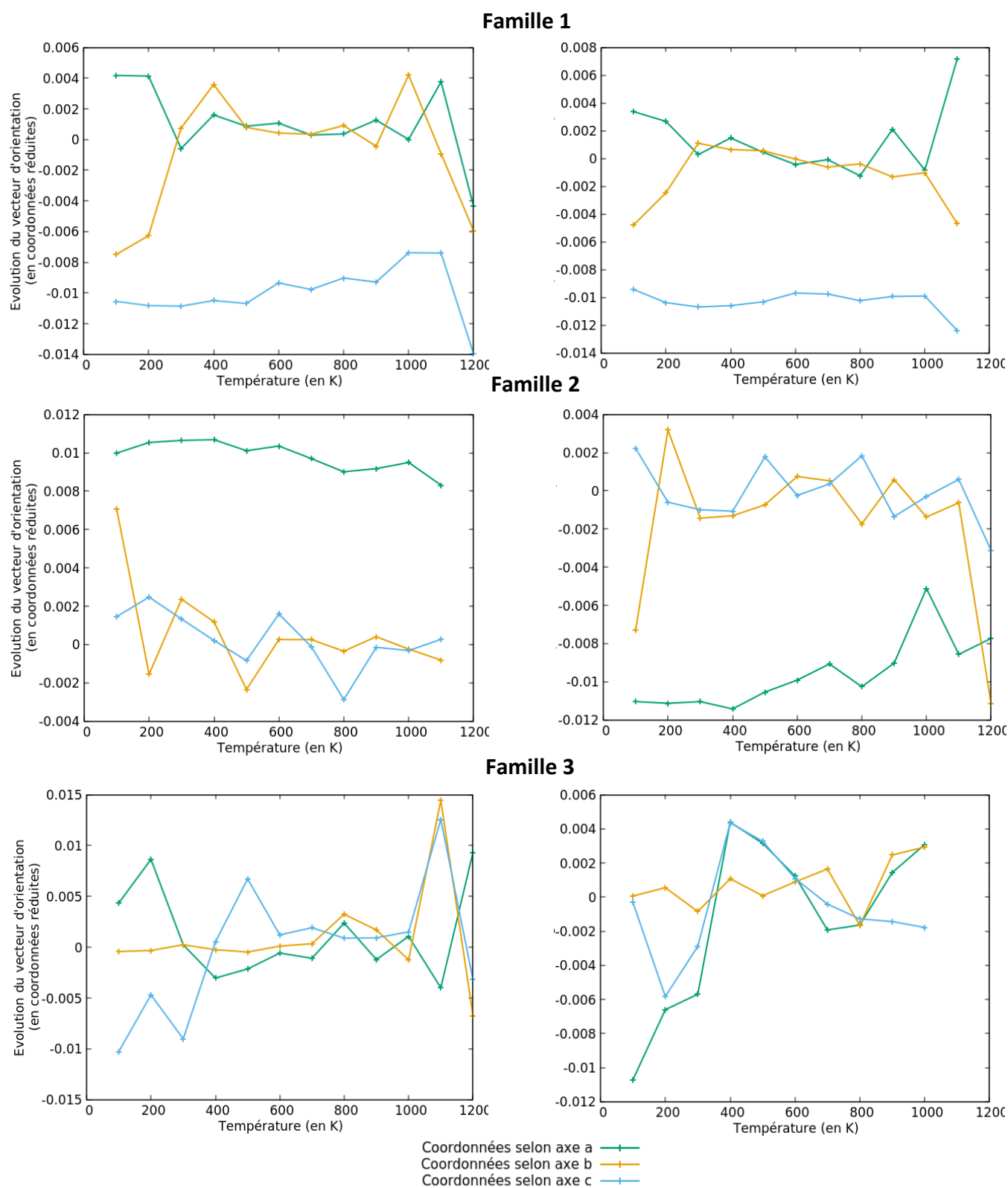


Figure 2.17 : Evolution des vecteurs d'orientation des centres de COT en fonction de la température, cela pour deux COT de chaque famille.

## b. Symétrisation des COT

Un COT est constitué de 13 atomes d'oxygène, un est au centre et 12 autour. Pour étudier la symétrisation de cet agrégat, nous nous intéressons aux 12 distances reliant chaque atome d'oxygène du COT à son centre (cf. schéma du milieu dans le tableau 2.4). Chacune de ces 12 distances est étudiée à température constante et moyennée au cours du temps de la simulation de dynamique moléculaire. Il est important de retenir que chaque distance du COT suivie est la même au cours du temps et des températures. Cette étude est d'ailleurs forcée de s'arrêter dès que le COT s'est déplacé où a disparu, il n'est plus possible de suivre une distance précise dans un COT donné. Sur la figure 2.18, un point vert par distance moyennée et par température est donc obtenu. Soit, 12 points par température correspondants aux 12 distances suivies. Il est ensuite possible de calculer l'écart à la moyenne (MSD : mean-squared displacement) entre ces 12 distances moyennées et ce pour chaque température (en jaune sur la figure 2.18). Ces évolutions sont présentées pour deux COT de chaque famille.

Le constat est que lorsque la température augmente, l'écart à la moyenne (MSD) des 12 distances diminue pour toutes les familles, ceci est systématique (cf. les courbes jaune). Ces courbes sont toutes décroissantes avec la température qui augmente. En particulier pour les basses températures entre 100 et 300K, l'écart à la moyenne subit une chute importante, puis évolue plus doucement jusqu'à 800K. Selon le COT observé, cette évolution douce peut être légèrement oscillante, croissante ou décroissante mais sans changement brusque. Le fait que toutes les distances du COT tendent à s'égaliser amène à conclure que l'agrégat devient symétrique. L'atome central devient en moyenne équidistant des atomes en périphérie. Si le décalage ou la rotation des atomes restait en place alors les distances ne seraient pas équivalentes.

Il y a peu de différences observées entre les trois familles pour cette analyse. Tout COT, quel que soit sa famille, se symétrise. Lors de la DM aux basses températures cette symétrisation est rapide, puis ralentit voire stagne entre 300 et 800K. Nous pouvons aussi considérer deux comportements : un premier aux basses températures avant 300K où le COT se symétrise rapidement puis passé 300K jusqu'à 800K où l'évolution de l'écart à la moyenne est plus lente et n'est plus beaucoup modifiée.

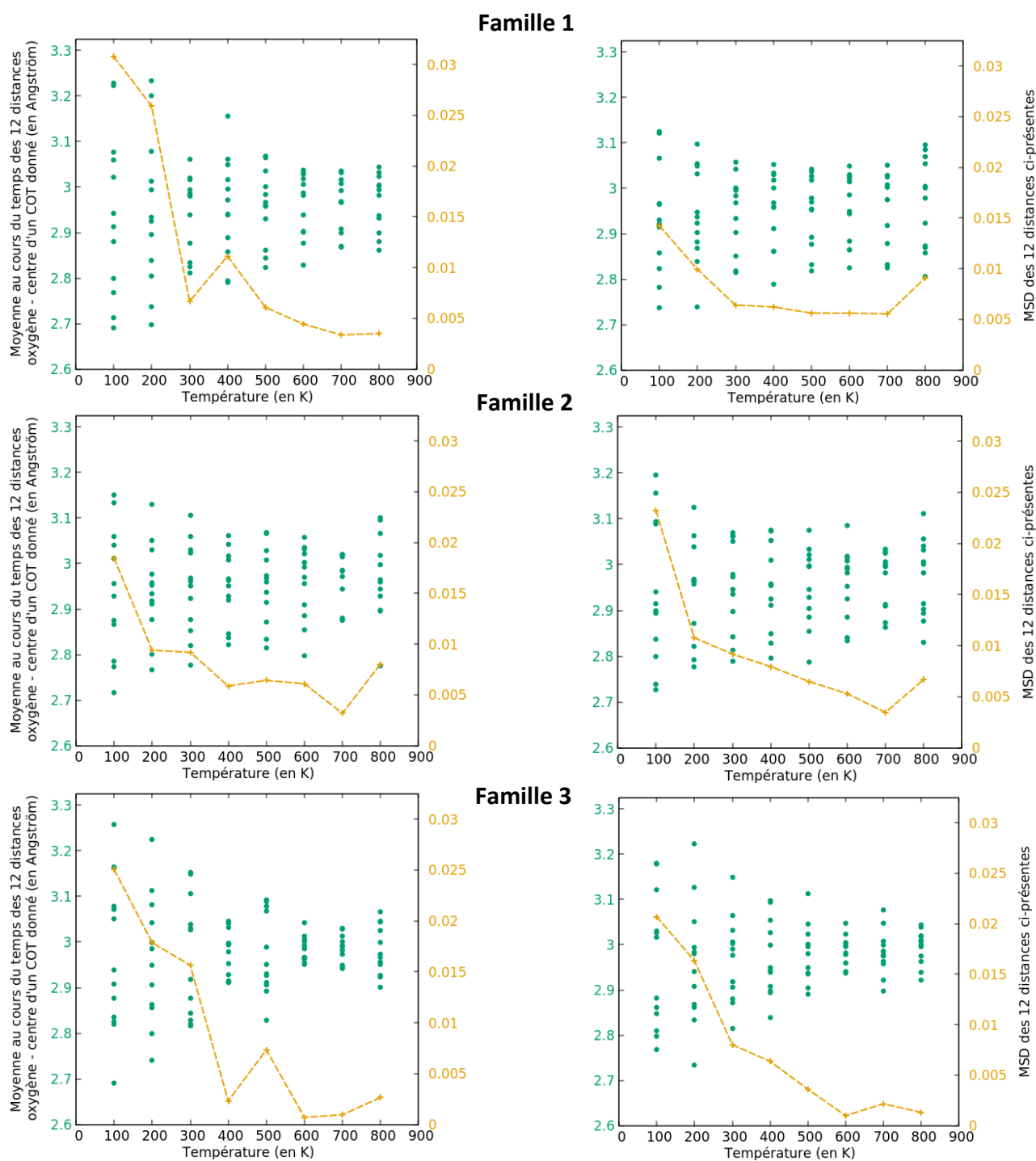


Figure 2.18 : Évolution de chacune des 12 distances entre l'atome central et les autres atomes oxygène d'un COT en fonction de la température (points verts). Il y a un point par distance, et 12 points par température. Chaque point est une moyenne au cours du temps. Les points jaunes représentent l'écart à la moyenne (MSD : mean-squared displacement) des 12 distances calculé pour chaque température. La courbe jaune en pointillé permet juste de mettre en évidence l'évolution des points.



c. Dénombrement des cuboctaèdres selon les trois familles

Nous avons ensuite cherché à étudier le nombre de COT et leur emplacement avec nos calculs en dynamique moléculaire. Il était intéressant de voir jusqu'à quelle température cet arrangement reste et si des COT peuvent se former à d'autres sites que ceux de  $U_4O_9$ . De plus, à la lumière des différentes familles mises en avant dans les parties précédentes, nous nous intéressons aux potentielles différences sur l'évolution du nombre de COT : y a-t-il une famille de COT qui se déplace en premier, qui disparaît en premier ?

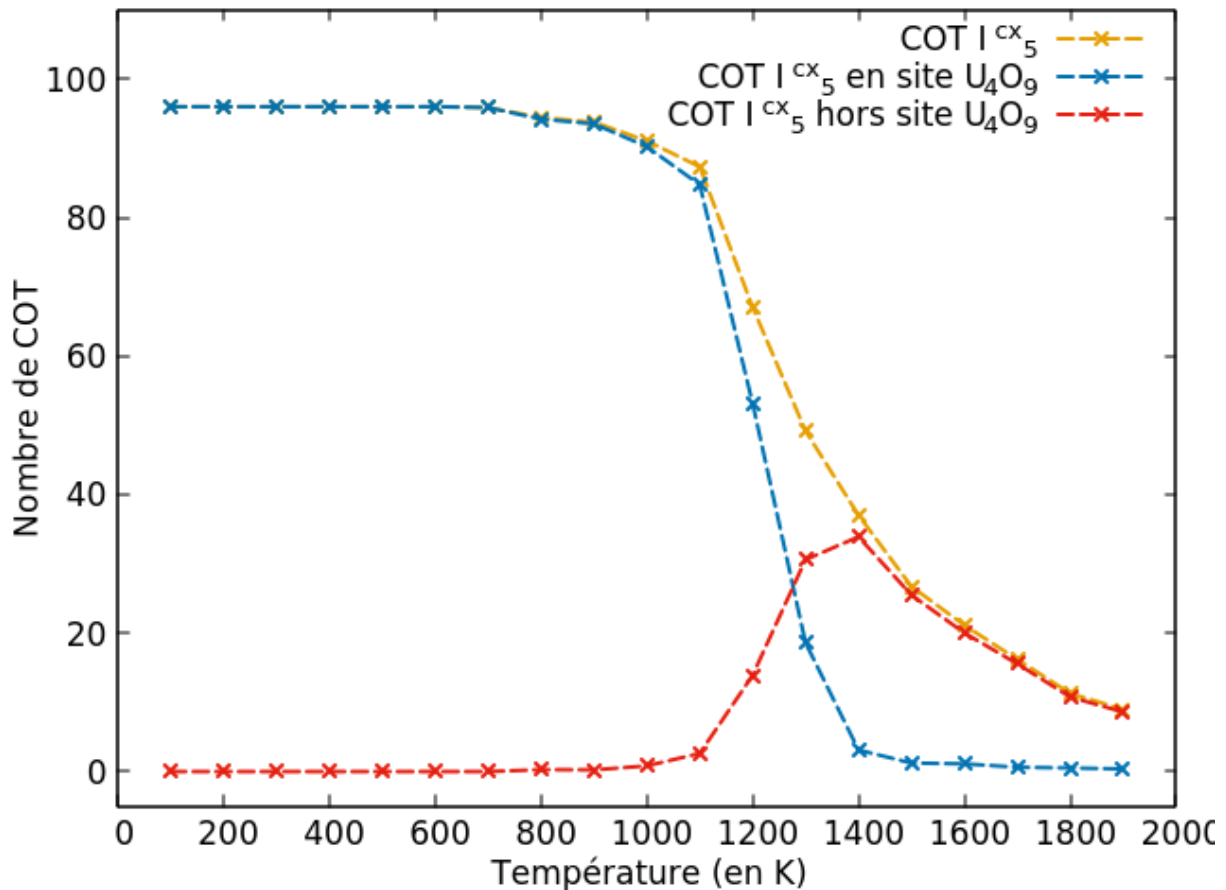


Figure 2.19 : Évolution du nombre de COT  $I_5^{CX}$  dans  $U_4O_9$  chauffé de 100 à 2000K (en jaune). Une distinction est faite entre les COT en site  $U_4O_9$  (en bleu) et ceux détectés hors site (en rouge).

L'évolution du nombre de COT présentée en figure 2.19 nous apprend que la première dissolution de COT se fait à 800K. En effet la courbe jaune représentant l'évolution du nombre de COT  $I_5^{CX}$  diminue à partir de cette température. Ce n'est qu'à partir de 1000K que les COT se déplacent : les courbes jaune et bleu se décrochent, c'est-à-dire qu'un COT hors site  $U_4O_9$  a été détecté. Passé 1000K, il y a une diminution très rapide du nombre de COT en site  $U_4O_9$  (courbe bleue). Arrivé à 1400K il n'existe quasiment plus aucun COT en site  $U_4O_9$  de départ. Nous pouvons supposer qu'à cette température, la phase désordonnée à haute température  $UO_{2+x}$  apparaît, cela sera discuté dans la partie discussion qui suit. À 1400K, le maximum de COT détectés hors site  $U_4O_9$  est atteint. Puis, jusqu'à 2000K, le nombre de COT hors site et le nombre total de COT sont confondus et diminuent.

Trois étapes peuvent être distinguées sur ce graphique :

- La première de 100K à 800K où aucun COT ne bouge. Tous restent dans leur site  $U_4O_9$ .

- La seconde entre 800K et 1400K les COT bougent tous, ils partent du site  $U_4O_9$  de départ et se reforment ailleurs ou disparaissent.
- Puis la troisième de 1400K à 2000K où le nombre COT restants, ceux hors site  $U_4O_9$ , diminuent.

Par la suite, le dénombrement est calculé de nouveau mais en prenant compte de la catégorisation en trois familles vue précédemment. Il avait été vu que les comportements des familles 1 et 2 étaient similaires et que la troisième famille se distinguait.

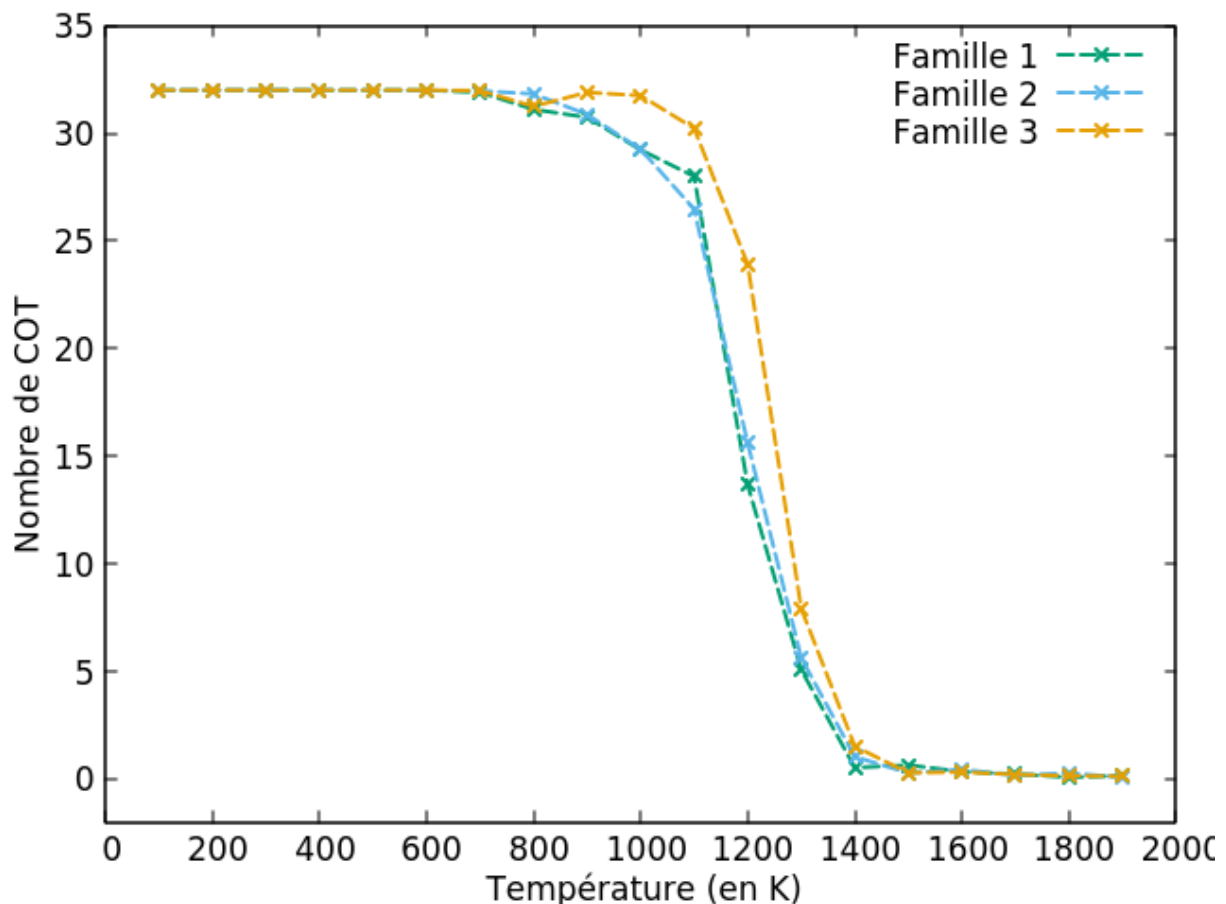


Figure 2.20 : Évolution du nombre de COT en fonction de la température pour les différentes familles explicitées précédemment.

La figure 2.20 montre que l'évolution du nombre de COT est quasiment identique pour les trois familles. D'abord un nombre constant aux basses températures puisque les atomes d'oxygène ne bougent pas ou peu. Une diminution rapide du nombre de COT à partir d'une température seuil. Puis disparition complète de tous les agrégats en site  $U_4O_9$ .

Néanmoins, il est notable que le comportement de la troisième famille est légèrement différent. La différence réside dans la température à partir de laquelle le nombre de COT en site  $U_4O_9$  chute. Alors que les COT se déplacent hors de sites  $U_4O_9$  dès 800-900K pour les familles 1 et 2, il faut attendre 1000-1100K pour la troisième famille. La diminution du nombre de COT de la famille 3 se fait alors très rapidement entre 1200 et 1300K, ce qui permet de rattraper les deux autres familles. Puis, comme vu précédemment, il n'y a plus de COT en sites  $U_4O_9$  à partir de 1400K.

### 2. 3. 3. Comparaison spécifique entre la phase chauffée et refroidie à la stœchiométrie 2.234

Dans la suite, une comparaison spécifique est faite entre la phase  $U_4O_9$  constituée de 96 COT qui est chauffée de 0K à 1900K et la structure  $UO_{2.234}$ , c'est-à-dire la même stœchiométrie, mais constituée d'interstitiels isolés, en partant de 1900K puis refroidie jusqu'à 100K.

Sur la figure 2.21, les courbes d'évolution du paramètre de maille, du nombre de COT ( $I_5^{CX}$  ou 'multiples') et leur rayon ont été extraites des graphiques de la partie 2.2 précédente pour les stœchiométries  $UO_{2.234}$  et  $U_4O_9$ . La première remarque en observant ces quatre graphiques est que pour chaque, le comportement aux hautes températures est identique, puis diverge aux basses températures.

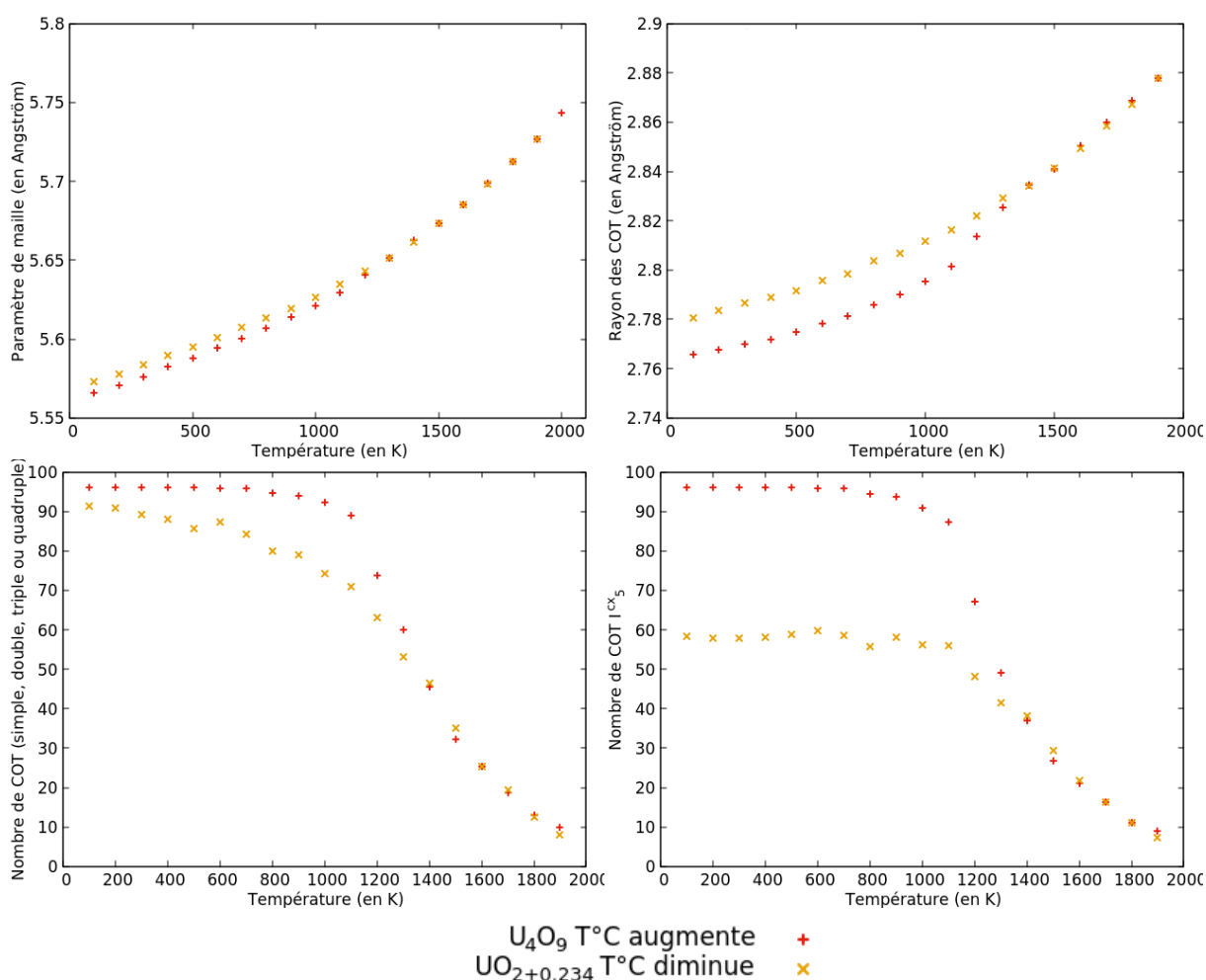


Figure 2.21 : Comparaison des caractéristiques (paramètre de maille, rayon des COT, nombre d'agrégats type COT 'multiples' et COT  $I_5^{CX}$ ) des deux systèmes  $U_4O_9$  chauffé (en rouge) et  $UO_{2.234}$  refroidi (en jaune).

La température seuil à laquelle cette divergence débute est autour de 1300K pour le paramètre de maille puis 1400K pour les autres caractéristiques étudiées (nombre d'agrégats total, leur rayon et le nombre d'agrégat  $I_5^{CX}$ ). Aux températures supérieures à ce seuil, toutes les caractéristiques sont confondues. C'est-à-dire qu'avec deux calculs différents en DM, nous obtenons la même phase aux hautes températures.

Ceci est confirmé avec l'étude des distances entre COT. Les histogrammes des distances entre  $I_5^{CX}$  des deux systèmes pour différentes températures sont tracés en figure 2.23. À 1300K, les deux histogrammes, bien que similaires, ne sont pas tout à fait identiques. Le système refroidi présente un pic autour de  $2.25a_0$  qui n'est pas présent pour le système chauffé à la même température. En revanche, à partir de 1400K les histogrammes des distances sont identiques pour les deux phases, et ce pour toutes les températures qui suivent. Ceci est en accord avec les observations précédentes.

Aux basses températures, aucune des caractéristiques des phases chauffées et refroidies ne concordent entre elles. Ceci est aussi visible avec la figure 2.22 présentant les histogrammes des distances entre COT pour chacune des deux phases à 100K. La phase chauffée présente les pics caractéristiques de  $U_4O_9$  mais pas la phase refroidie. Cette dernière est composée d'un grand nombre de distances différentes avec des pics très étalés, mais des petits pics aux distances  $1.87a_0$  et  $2.24a_0$  sont tout de même visibles. De plus, le nombre de  $I_5^{CX}$  stagne dans la structure  $UO_{2.234}$  refroidie bien en dessous du nombre de COT attendu, autour de 60 (le nombre attendu étant de 96 à cette stoechiométrie et taille de boîte). Cela explique la différence d'intensité marquée des pics des histogrammes des distances entre COT en figure 2.22 et figure 2.23: il y a moins de  $I_5^{CX}$  dans la phase refroidie. Par contre, le nombre de COT total ( $I_5^{CX}$  et COT 'multiples') est quasiment identique pour les deux systèmes à 100K d'après la figure 2.21. Cela laisse présager la formation de nombreux COT 'multiples' dans la structure refroidie.

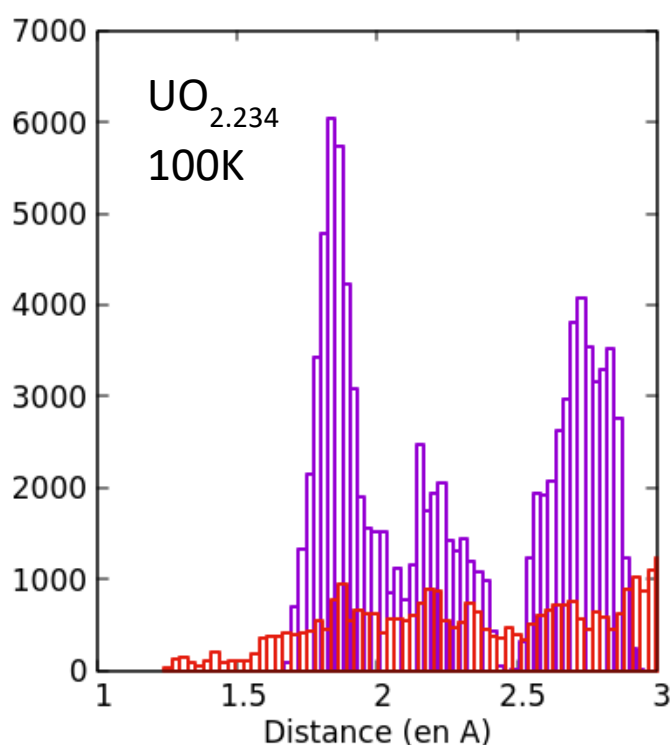


Figure 2.22 : Histogramme des distances entre centre des COT à 100K pour la phase  $U_4O_9$  chauffée (en violet) et  $UO_{2.234}$  refroidie (en rouge)

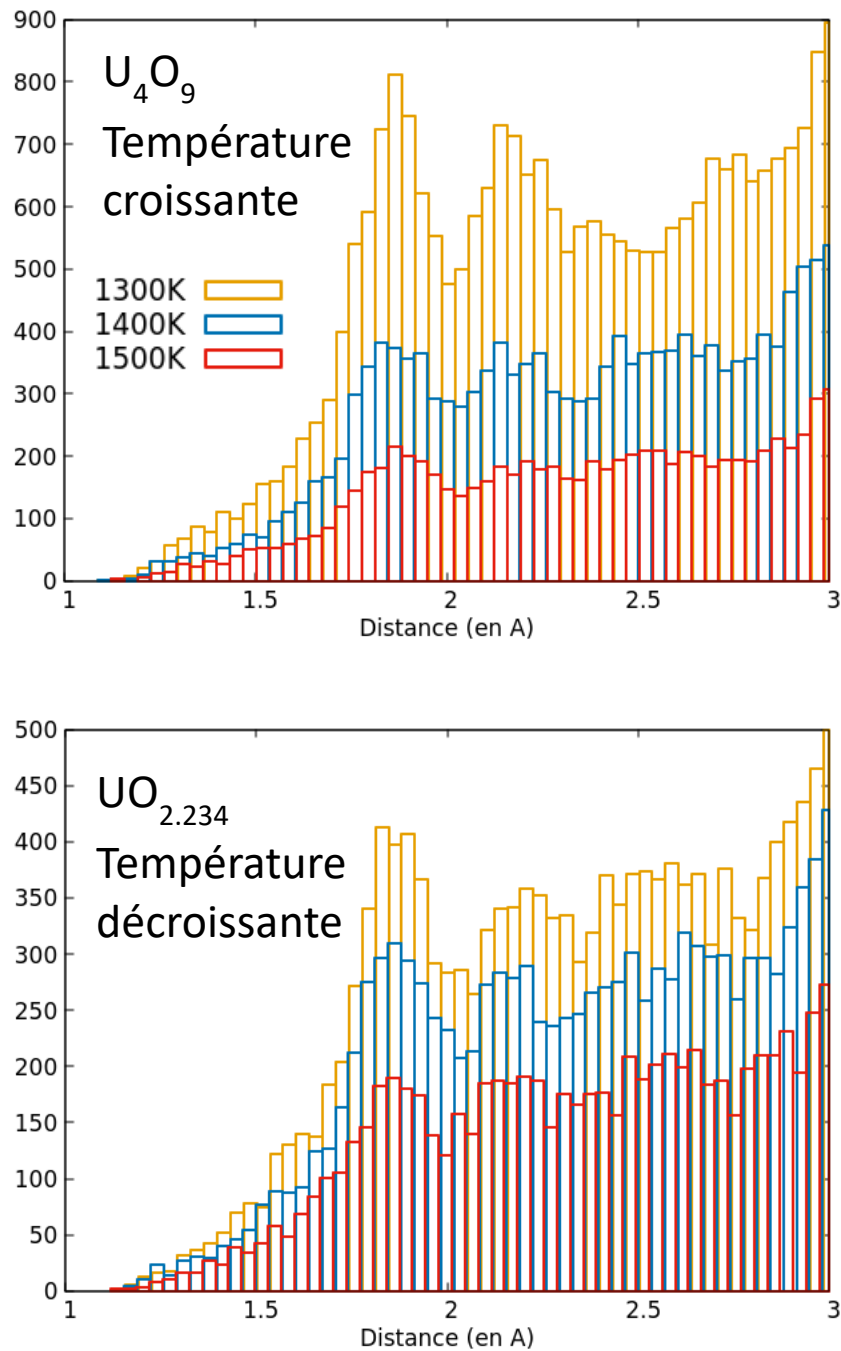


Figure 2.23 : Histogramme des distances entre centre des COT aux hautes températures pour la phase  $U_4O_9$  chauffée (en haut) et  $UO_{2.234}$  refroidie (en bas).

## 2. 3. 4. Description des différentes phases de $U_4O_9$ : $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ et $UO_{2+x}$

A la lumière de toutes ces analyses nous proposons de mettre en lien les éléments de structure et de transitions de phase trouvés en décrivant les trois phases d' $U_4O_9$  ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ) et la phase  $UO_{2+x}$ .

La phase  $\alpha$  :

Aux basses températures, nous avons vu dans l'étude sur le décalage, que les centres des COT sont orientés selon les trois axes. Cette orientation spécifique est différente selon les familles. Elle est caractéristique de cette phase  $\alpha$ . Tel qu'à 0K, la phase d' $U_4O_9$  à température finie et inférieure à 300K présente des COT arrangés et dont les centres sont décalés de façon organisée entre eux au sein de la maille. L'hypothèse faite puis validée par A. Soulié dans sa thèse<sup>37</sup> était d'ailleurs que c'était ces orientations qui engendrait la distorsion de la maille  $U_4O_9$  pour en faire une maille rhomboédrique aux basses températures<sup>39</sup>. De plus, le nombre de COT reste strictement constant à ces températures.

Éléments de transition des phases  $\alpha$  vers  $\beta$  :

Expérimentalement, K. Naito trouvait que la transition de phase vers la phase  $\beta$  s'opérait à 350K. Les indices que nous avons pu retrouver dans nos analyses confirment cette valeur. Tout d'abord, un changement d'orientation s'opère sur chacune des trois familles autour de 300K. L'orientation qui se faisait selon les trois axes n'est plus que selon un seul axe. Ceci est un premier indice. De plus, l'étude de la symétrisation indique que les COT se symétrisent, pour toute les familles, à 300K. Nous considérons ces éléments comme des indices d'un changement de phase. Puisque les COT ne bougent pas, leur nombre reste fixe pour les 3 familles comme nous avons vu sur la figure 2.20.

La phase  $\beta$  :

Comme nous l'avons vu lors de la discussion sur la transition de phase de  $\alpha$  à  $\beta$ , les COT de cette phase  $\beta$  ont changé d'orientation. Cette dernière qui avait une composante non nulle selon trois axes ne dépend plus qu'un d'un seul. Cela peut être qualifié de désorientation. Ceci est à mettre en commun avec la symétrisation du COT. L'agitation thermique laissant les atomes d'oxygène bouger fait qu'en moyenne, les 12 distances oxygène-centre s'égalisent. Le COT qui démarrait comme  $I_5^{CX}$  tend à devenir  $I_5^C$ , c'est-à-dire l'agrégat parfait et symétrique. Cela se voit très bien sur le graphique suivant les 12 distances. En dessous de 300K les 12 points verts sont éclatés et plus la température augmente plus ils se rapprochent.

Ceci est en accord avec des observations expérimentales de Cooper et Willis<sup>40</sup>. Ces derniers ont mesuré par diffraction de neutrons monocristallin les positions que les atomes d'oxygène occupaient dans les COT. Ils ont étudié des COT dans différentes conditions, le COT parfait qui est symétrique, le COT en température à 503K et celui à 773K. À la lumière de nos résultats sur la symétrisation, nous avons analysé les positions qu'ils avaient mesurées. Lorsque la température augmente de 503K à 773K, les positions des atomes d'oxygène tendent de plus en plus vers celles du COT parfaitement symétrique. À 0K il est connu que le centre du COT est orienté, puis en passant à 503K, cette orientation diminue et le COT se symétrise comme le montrent les mesures expérimentales, et cela est encore plus visible à 773K. Ces mesures expérimentales sont donc en accord avec nos calculs, les COT tendent à devenir symétriques lorsque la température augmente. Par ailleurs il est connu qu'à ces températures la maille qui était rhomboédrique devient cubique<sup>39</sup>. Les COT n'étant plus orientés, mais symétriques ; la maille n'est plus rhomboédrique mais cubique. Finalement, notre phase  $\beta$  présente toujours les COT en position des sites  $U_4O_9$ , mais ayant subi une réorientation par rapport à ceux de la phase  $\alpha$  et qui tendent à devenir symétriques.

Eléments de transition des phases  $\beta$  vers  $\gamma$  :

Expérimentalement, K. Naito et al. détermine la transition de la phase  $\beta$  vers  $\gamma$  à 825K. Or, nous avons vu que c'est à cette température que le premier COT disparaît. De plus, à partir de 1000K les COT se mettent à se déplacer pour se reformer hors sites  $U_4O_9$ . Nous pouvons relier cet événement au premier changement de pente observé sur l'évolution du paramètre de maille. Le décrochage puis déplacement des COT doit avoir une forte influence sur le mouvement général des atomes et donc la dilatation thermique de la boîte. De plus, lors de l'étude du décalage des centres, certains COT présentaient des changements brusques d'orientation autour de 1000K. Les COT en site  $U_4O_9$  sur le point de se décrocher subissent beaucoup d'agitation, ce qui se retrouve dans le calcul du décalage des centres. Nous supposons que l'ensemble de ces changements sont des éléments de la transition de phase s'opérant vers la phase  $\gamma$ .

La phase  $\gamma$  :

Le passage vers cette phase peut être décrit comme le début de la désorganisation. Les COT ont la possibilité de se dissocier et de se reformer ailleurs qu'en site  $U_4O_9$ . La phase  $\gamma$  simulée présente donc des COT, certains en site  $U_4O_9$  et d'autres hors de ces sites. Le nombre de COT global diminue avec la température qui augmente. Une fois le premier COT détaché, il semble de plus en plus facile de décrocher tous les autres. La diminution du nombre de COT en site  $U_4O_9$  passe de 96 à 0 en seulement 400K. Cela nous laisse à penser qu'il existe peut-être des interactions spécifiques entre COT, voire même peut être entre famille de COT. Dès lors qu'un disparaît, il est facile de faire de même pour les autres. Le fait que la troisième famille ait cette disparition plus tardivement nous mène à penser que les familles jouent peut-être un rôle.

Eléments de transition des phases  $\gamma$  vers  $UO_{2+x}$ :

Le passage vers la phase désordonnée  $UO_{2+x}$  est marqué par la disparition de tous les COT en site  $U_4O_9$ , cela à 1400K. C'est autour de cette température que nous observons le deuxième changement de pente du paramètre de maille. Le désordre est plus marqué puisque les COT peuvent bouger librement. C'est aussi à cette température que les distances entre COT deviennent identiques pour les deux systèmes. L'expérience indique que cette transition a lieu autour de 1400K d'après le tableau 2.4, ce qui est de nouveau cohérent avec nos calculs.

La phase  $UO_{2+x}$  :

Cette phase désordonnée ne contient plus de COT, ou uniquement des COT hors sites  $U_4O_9$ . L'agitation thermique devant être très importante et la diffusion des atomes d'oxygène largement facilitée, il est de plus en plus difficile de former des agrégats qui pourront être détectés. C'est-à-dire qui ont une durée de vie suffisante pour que le programme les enregistre entre deux captures des positions. Le nombre de COT diminue avec la température qui augmente. Les informations que nous possédons concernant la phase  $UO_{2+x}$  est qu'elle est en effet très désordonnée. Elle contient quelques COT qui disparaissent lorsque la température augmente. Ces COT sont formés hors des sites  $U_4O_9$  initiaux. Ils sont détectés comme  $I_5^{CX}$  ou encore sous la forme de COT à deux centres, même si ces derniers restent très minoritaires à ces températures. Ils sont probablement très mobiles au sein de la maille. Même aux hautes température dans la phase désordonnée, ces agrégats à 13 atomes se forment.

Il est supposé que cette phase  $UO_{2+x}$  est correctement reproduite par nos calculs en DM. Il a été vu que les caractéristiques des deux systèmes (chauffé et refroidi) étaient toutes identiques passé 1400K (cf. figures 2.21 et 2.23). L'explication pouvant être apportée quant à la divergence des caractéristiques

lorsque la température diminue a été abordée dans la partie sur les stœchiométries intermédiaires. La diffusion est plus difficile à faible température, donc les atomes n'ont pas la possibilité de relaxer dans une position favorable thermodynamiquement, ils se retrouvent 'figés'. Cette diffusion lente associée aux problèmes d'encombrement stérique des COT 'figés' dans la maille limitent la formation de nouveaux COT mais favorisent celle des COT 'multiples'. Ce qui permet d'expliquer la différence du nombre de COT  $I_5^{CX}$  observée en figure 2.21 à basse température entre les deux systèmes. Il est à noter que la phase refroidie stagne à 60 COT, ce qui correspond exactement à la stœchiométrie  $\text{UO}_{2.1465}$ .

Pour conclure, nous avons vu dans cette partie l'étude de  $\text{U}_4\text{O}_9$  en température. Nos calculs permettent de mettre en évidence des indices de transition de phase et de donner des éléments de structure des phases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\text{UO}_{2+x}$ . Ceux-ci sont en bon accord avec les données expérimentales.



## Partie II – Étude complémentaire du diagramme de phases $\text{UO}_2 - \text{U}_4\text{O}_9$ en dynamique moléculaire avec le potentiel de Yakub

Comme nous l'avons évoqué dans l'introduction, l'étude en Monte Carlo des Chemins (MCC) du Chapitre 4 devait se faire avec le potentiel SMTB-Q. Les problèmes numériques nous ont forcés à utiliser trois autres potentiels moins complexes et bien plus rapides en temps de calcul. Ceux de Morelon, Yakub et Cooper évoqués dans le Chapitre 1. Avant de présenter la méthode en MCC et ses résultats, nous reproduisons brièvement l'étude en dynamique moléculaire présentée dans la partie précédente mais avec le potentiel de Yakub. Cela dans le but d'avoir un point de comparaison et de vérification des résultats que nous obtiendrons en MCC avec ce même potentiel. Cette partie est découpée en deux, la première porte sur les calculs avec le potentiel de Yakub à pression constante (NPT) dans une boîte 8x8x8 qui sont comparés à l'étude en SMTB-Q. La seconde porte sur une boîte 4x4x4 à volume constant (NVT) qui sert de point de comparaison au MCC.

### 2. 4. Le diagramme de phase $\text{UO}_{2+x}$ à pression constante

#### 2. 4. 1. Construction des boîtes de simulation

Nous procédons de la même façon que dans la partie précédente. Deux systèmes sont considérés : un système refroidi et un système chauffé. Le système refroidi démarre à 2000K jusqu'à atteindre 100K et est composé d'interstitiels isolés d'oxygène. Le système chauffé est constitué de cuboctaèdres en site  $\text{U}_4\text{O}_9$  et démarre à 100K pour atteindre 2000K. Les systèmes sont construits de sorte à obtenir des stœchiométries  $\text{UO}_{2.05}$ ,  $\text{UO}_{2.1}$ ,  $\text{UO}_{2.15}$ ,  $\text{UO}_{2.2}$  et  $\text{UO}_{2.234}$  qui correspond à  $\text{U}_4\text{O}_9$ . La taille de boîte choisie est 8x8x8, la composition exacte des boîtes est décrite dans le tableau 2.6. La boîte est chauffée ou refroidie de 100K en 100K sur 50 picosecondes avec le potentiel de Yakub. Puis un second calcul en dynamique moléculaire de 50ps tous les 100K à température constante permet de laisser au système le temps de s'équilibrer. Les calculs sont faits à température et pression constante (NPT).

<b>Boîte 8x8x8 <math>\text{UO}_2</math> : 6144 atomes dont 4096 O et 2048 U</b>					
<b>Les systèmes refroidis</b>					
Stœchiométrie	2.05	2.1	2.15	2.2	2.234
Nombre d'atome total	6244	6349	6449	6554	6624
Nombre d'interstitiels d'Oxygène	100	205	305	410	480
<b>Boîte 8x8x8 <math>\text{U}_4\text{O}_9</math> : 6624 atomes dont 4576 O et 2048 U, 96 COT</b>					
<b>Les systèmes chauffés</b>					
Stœchiométrie	2.05	2.1	2.15	2.2	2.234
Nombre d'atome total	6244	6349	6449	6554	6624
Nombre de COT	20	41	61	82	96

Tableau 2.6 : Récapitulatif des compositions des boîtes de simulation 8x8x8. Les systèmes refroidis sont constitués d'interstitiels isolés et les systèmes chauffés de COT placés en site  $\text{U}_4\text{O}_9$ .

De même que précédemment, les agrégats qui se forment dans les boîtes, principalement les COT sont les sujets d'étude. Dans un premier temps les agrégats présents dans chaque système en fonction de la stœchiométrie et de la température sont dénombrés. La méthode de détection des COT est identique à celle exposée dans la partie de DM avec SMTB-Q. Une analyse détaillée des boîtes est proposée en étudiant la nature de ces agrégats. Les distances séparant les agrégats de type COT, qui sont majoritaires, sont calculées. Et finalement une comparaison avec les résultats en SMTB-Q et les limites de cette étude en Yakub sont discutées.

## 2. 4. 2. Evolution du nombre d'agrégats, étude de leur nature et arrangement pour toutes les stœchiométries

### a. L'agrégat COT

Nous dénombrons le nombre de COT, les résultats sont présentés sur la figure 2.24. La première remarque concernant cette figure est que le potentiel de Yakub permet de reformer des COT en partant d'atomes d'oxygène en position interstitiels isolés, tout comme SMTB-Q.

Les phases chauffées présentent la même évolution que dans l'étude en SMTB-Q : un nombre de COT constant jusqu'à une certaine température seuil au-delà de laquelle leur nombre diminue. Cette température n'est pas identique pour toutes les stœchiométries. La tendance est que plus la

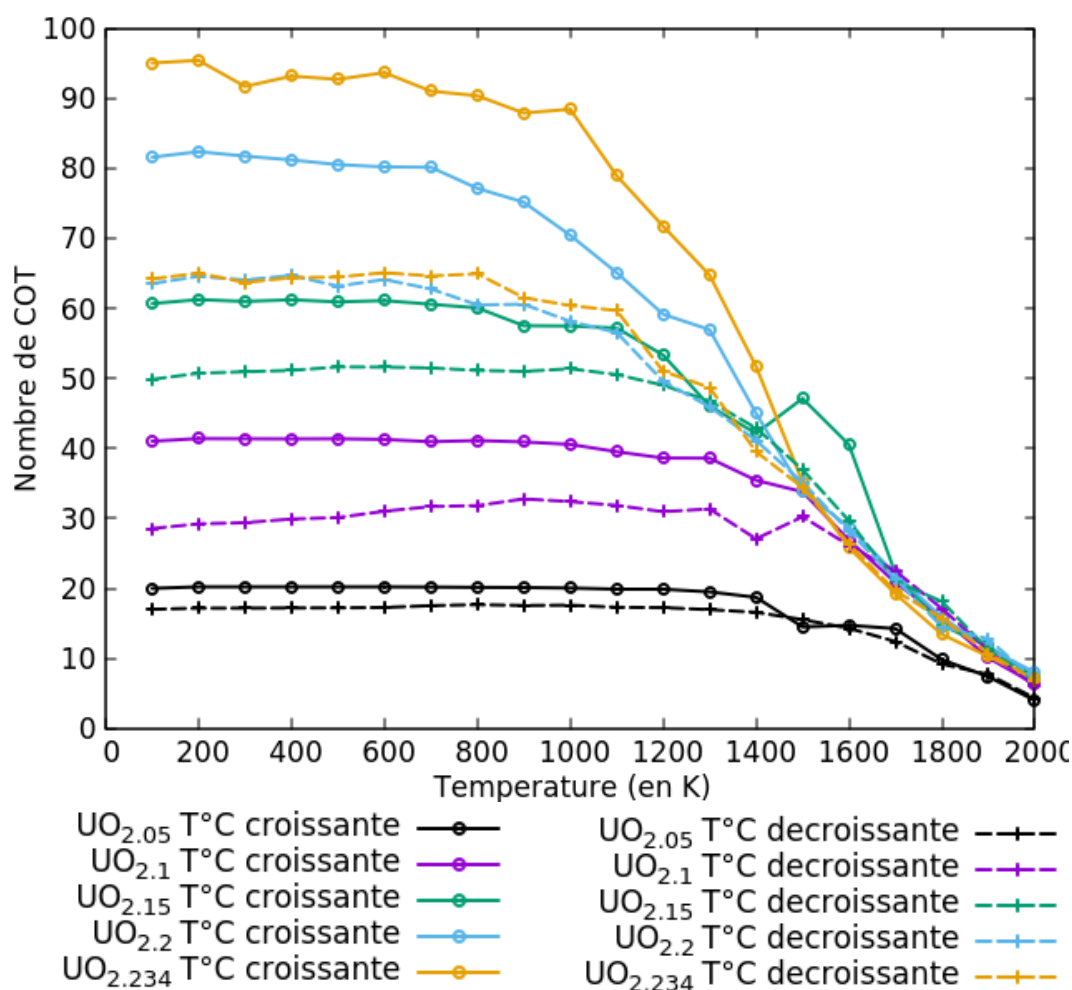


Figure 2.24 : Évolution du nombre d'agrégat COT dans les systèmes chauffés (T°C croissante) et refroidis (T°C décroissante) en fonction de la température et pour toutes les stœchiométries.

concentration en oxygène augmente plus cette température seuil diminue. Elle est de 700K pour  $\text{UO}_{2.2}$  par exemple contre 900K pour  $\text{UO}_{2.15}$ .

Le nombre de COT dans les phases refroidies est nettement inférieur à celui pour les phases chauffées qui partent avec des COT. Par exemple pour les stœchiométries  $\text{UO}_{2.2}$  et  $\text{UO}_{2.234}$ , le nombre de COT attendu aux basses températures est de 82 et 96 respectivement. Néanmoins, aux mêmes températures, pour les phases refroidies ce nombre plafonne à 63 COT pour ces deux stœchiométries. Des agrégats autres que les COT doivent se former. En comparaison, dans les calculs avec SMTB-Q le même phénomène était observé et la phase refroidie  $\text{UO}_{2.234}$  stagnait à 60 COT.

#### b. Les agrégats COT multiples

Nous regardons ensuite l'évolution du nombre de COT multiples dans les deux systèmes étudiés. Cette évolution est présentée sur la figure 2.25. Il est très clair que pour la phase refroidie, un grand nombre de COT multiple apparaît aux basses températures. Pour les phases chauffées, à l'inverse, quasiment aucun COT multiple n'est détecté aux basses températures, tout comme dans SMTB-Q à ces basses températures rien ne bouge et les COT déjà formés restent fixes. Un petit pic est visible aux plus hautes températures, environ 5 COT multiples autour de 1400K pour les stœchiométries  $\text{UO}_{2.2}$  et  $\text{UO}_{2.234}$  et autour de 2 COT multiples à 1700K pour  $\text{UO}_{2.15}$  et  $\text{UO}_{2.1}$ . La stœchiométrie la plus basse  $\text{UO}_{2.05}$  ne

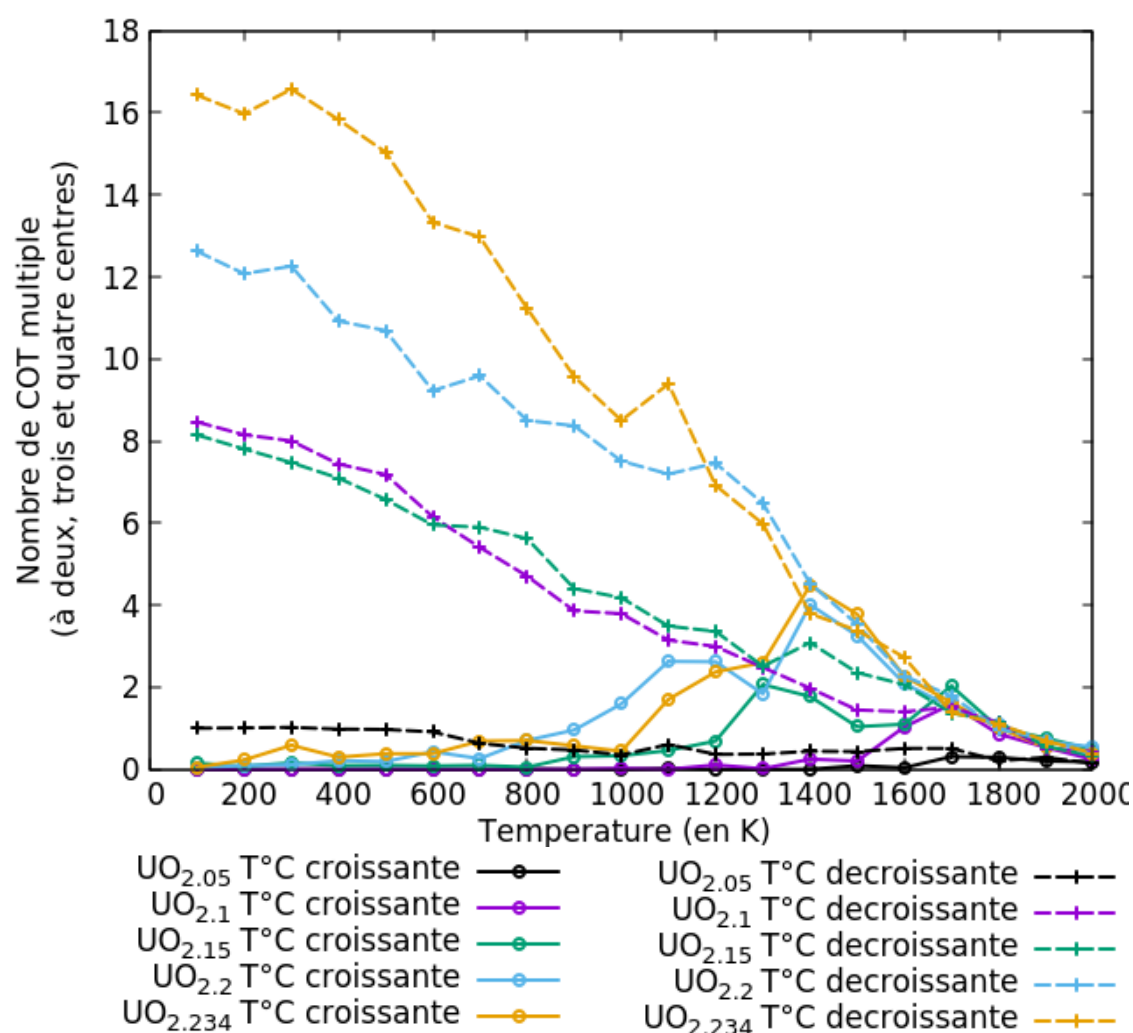


Figure 2.25 : Évolution du nombre de COT multiples dans les systèmes chauffés ( $T^\circ\text{C}$  croissante) et refroidis ( $T^\circ\text{C}$  décroissante) en fonction de la température et pour toutes les stœchiométries.

présente aucun COT multiple. Ces résultats sont identiques à ceux obtenus avec SMTB-Q, même ordre de grandeur et évolution du nombre de COT multiples, à l'exception du pic du nombre de COT multiples pour la phase chauffée qui est atteint à de plus faibles températures vers 1300K.

### c. Les distances entre les COT

Pour apprécier l'arrangement des COT formés dans la maille lors du refroidissement de la phase contenant des interstitiels d'oxygène, les histogrammes des distances entre COT sont calculés. La figure 2.26 montre ces histogrammes à 100K, pour trois stœchiométries  $\text{UO}_{2.05}$ ,  $\text{UO}_{2.1}$  et  $\text{UO}_{2.15}$ .

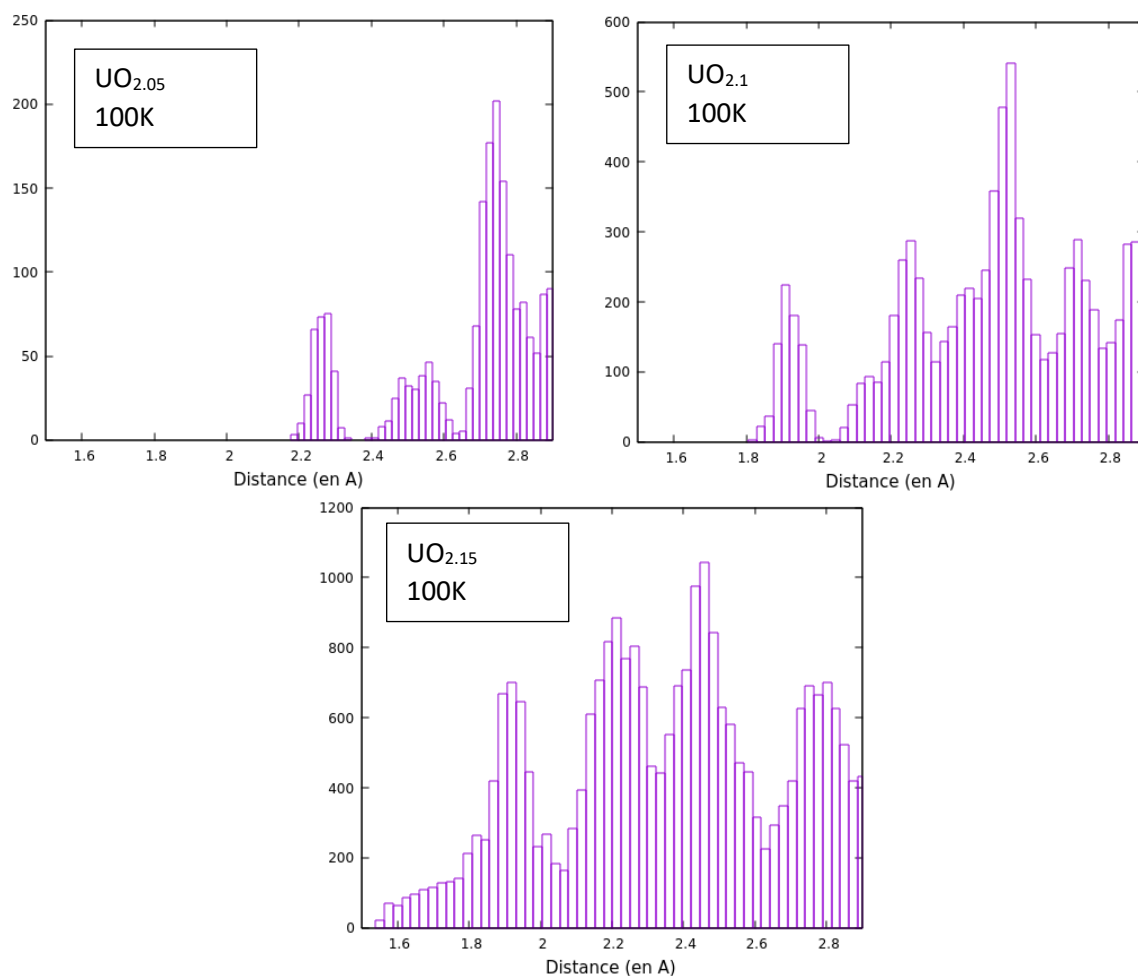


Figure 2.26 : Histogramme des distances entre centres des COT pour les phases  $\text{UO}_{2.05}$ ,  $\text{UO}_{2.1}$  et  $\text{UO}_{2.15}$  du système refroidi à 100K.

Il est clair en regardant cette figure 2.26 qu'une distance minimale entre COT est respectée lors du refroidissement des phases  $\text{UO}_{2.05}$  et  $\text{UO}_{2.1}$ . Le premier pic n'apparaît qu'à des distances de  $2.24a_0$  et  $1.90a_0$  pour  $\text{UO}_{2.05}$  et  $\text{UO}_{2.1}$  respectivement. Les COT sont donc placés à des distances supérieures à  $1.87a_0$ . À partir de  $\text{UO}_{2.15}$ , même si le premier grand pic est à  $1.90a_0$ , des distances plus faibles sont détectées. Elles descendent jusqu'à  $1.55a_0$ . Nous avons vu dans la partie SMTB-Q l'encombrement stérique causé par les COT placés aléatoirement. C'est ici le même mécanisme géométrique : au-delà de  $\text{UO}_{2.1465}$ , la distance est plus difficilement respectée car il n'y a plus la place d'ajouter les COT éloignés les uns des autres, ni de déplacer ceux formés à cause de la faible diffusion aux faibles températures. Tout comme dans SMTB-Q, passé une certaine concentration en oxygène, les COT se placent plus proches que la distance de  $\text{U}_4\text{O}_9$ . Un pic de forte intensité est tout de même détecté autour de  $1.87a_0$  montrant que les COT veulent se placer espacés en SMTB-Q tout comme en Yakub. Lorsque

cela n'est plus possible, les deux options sont de ne plus respecter cette distance ou de former des COT multiples avec les COT déjà construits dans la maille.

Pour conclure sur l'étude de la composition des boîtes (nature et nombre de chaque agrégat) il est remarquable que, de même que dans la partie d'étude en SMTB-Q, les phases chauffées et refroidies ont des compositions similaires aux hautes températures. Elles ont le même nombre de COT et de COT multiples. Puis aux basses températures les deux systèmes divergent : les phases chauffées présentent un plus grand nombre de COT alors que les phases refroidies un plus grand nombre de COT multiples. Le nombre important de ces COT multiples peut s'expliquer par l'encombrement stérique dû aux autres agrégats dans la maille et à la faible diffusion des atomes d'oxygène forçant leur formation. Concernant l'arrangement des COT dans ces stœchiométries intermédiaires, ils se forment à des emplacements aléatoires mais en conservant des distances éloignées jusqu'à ce que ce ne soit plus possible.

### 2. 4. 3. Etude de la phase $U_4O_9$

La phase d'intérêt est en particulier la phase  $U_4O_9$  puisque c'est la seule qui est détectée expérimentalement. Nous portons donc une attention particulière à observer les phases obtenues à cette stœchiométrie avec chacun des systèmes chauffé et refroidi et comparons les deux phases.

#### a. Arrangement des agrégats des phases $U_4O_9$

Lors de la partie précédente, nous avons vu que nos deux systèmes (chauffage de phases contenant des COT et refroidissement de phases contenant des interstitiels isolés) ne présentaient des résultats équivalents qu'aux hautes températures, ce qui également le cas pour la stœchiométrie 2.234. Pour illustrer l'affirmation que les deux systèmes n'aboutissent pas à la même phase aux basses températures, et y arrivent aux hautes températures nous présentons des captures d'écran des boîtes de simulation  $U_4O_9$  à différentes températures en figure 2.27.

Les deux systèmes chauffés et refroidis ne sont pas identiques à 100K. Il est clair qu'un arrangement spécifique est respecté dans le cas de la phase chauffée : cet arrangement est celui de  $U_4O_9$ . Dans la phase refroidie à 100K, des gros agrégats sont repérés ils correspondent aux COT multiples mais aucun arrangement spécifique n'est remarquable. Aux hautes températures, le nombre de COT est bien plus faible qu'aux basses températures comme le confirmait le dénombrement précédent. À 1800K les deux systèmes affichent des images équivalentes et ne sont plus différenciables. Aucun arrangement particulier des COT n'est distinguable parmi ces deux systèmes. Ce qui confirme de nouveau l'affirmation qu'aux hautes températures les deux systèmes aboutissent à la même phase.

#### b. Les distances entre les COT à la stœchiométrie $U_4O_9$

Nous savons que ce qui permet de caractériser l'arrangement des COT dans  $U_4O_9$  sont les distances aux premiers et seconds voisins de  $1.87a_0$  et  $2.24a_0$ , avec  $a_0$  le paramètre de maille. À l'aide de calculs des distances entre les centres des COT, un histogramme des distances entre ces agrégats peut être établi.

La comparaison de deux histogrammes à 100K pour les phases chauffées et refroidies est présentée figure 2.28. Dans le cas de la phase chauffée, qui est construite respectant les distances de  $U_4O_9$ , les deux pics à  $1.87a_0$  et  $2.24a_0$  sont bien visible. En revanche pour la phase refroidie, formée initialement

d'interstitiels isolés, ces distances ne sont pas les seules détectées. La distance minimale trouvée est de  $1.3a_0$ , le pic suivant est à  $1.65a_0$ . Le pic de plus grande intensité est néanmoins celui correspondant à  $1.87a_0$ . De même que le second pic de plus grande intensité est celui de  $2.24a_0$ . Même s'il est possible de retrouver les pics caractéristiques de  $U_4O_9$  dans cette phase refroidie, ces distances minimales ne sont pas toujours respectées dans l'agencement des COT et certains sont obligés de se former plus proches qu'attendu. Ce phénomène a déjà été discuté.



Figure 2.27 : Représentation des agrégats (COT et COT multiples) détectés dans les systèmes chauffés et refroidis pour deux températures, une élevée et une basse. Seuls ces agrégats sont représentés et les centres des COT sont mis en évidence en jaune. Ces images sont tirées à des moments aléatoires lors de la DM à température constante.

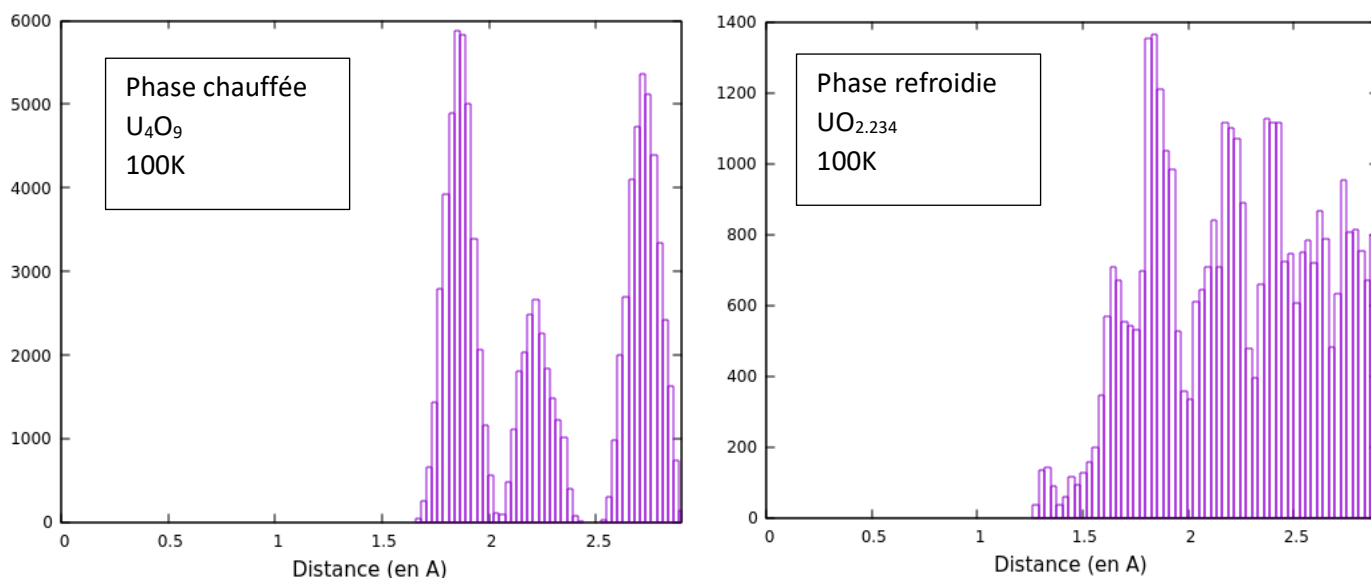


Figure 2.28 : Histogramme des distances entre centres des COT pour les phases  $U_4O_9$  des systèmes chauffé et refroidi à 100K.

#### 2. 4. 4. Comparaison avec SMTB-Q et limites de la dynamique moléculaire avec le potentiel de Yakub

Cette partie en dynamique moléculaire en NPT avec le potentiel de Yakub a globalement permis de retrouver les mêmes résultats qu'avec le potentiel SMTB-Q. Le domaine aux hautes températures concorde pour les systèmes chauffés et refroidis : même nombre de COT et de COT multiples. Puis aux basses températures les systèmes divergent, en particulier pour la stœchiométrie  $UO_{2.234}$ . Comme nous avons pu le voir, nous n'obtenons pas la phase  $U_4O_9$  en partant d'interstitiels isolés refroidis.

De même que dans SMTB-Q, dans les phases refroidies, les COT tentent de se former éloignés les uns des autres en respectant une distance minimale qui est égale ou proche de celle retrouvée dans  $U_4O_9$ . Cela jusqu'à ce que l'encombrement stérique intervienne. Cet argument permet d'ailleurs d'expliquer la stagnation du nombre de COT à 63COT à 100K pour  $UO_{2.2}$  et  $UO_{2.234}$  refroidis. C'est proche de la concentration limite à laquelle les COT ne peuvent plus se former espacés les uns des autres. Il a été vu que dans SMTB-Q, le nombre maximum de COT pour  $UO_{2.234}$  était de 60 COT.

Finalement, tout comme dans SMTB-Q, la dynamique moléculaire avec Yakub en NPT ne permet pas d'explorer suffisamment les phases aux différentes stœchiométries. En particulier, aux basses températures où la diffusion est très limitée et 'fige' les atomes dans des positions qui ne sont pas les plus favorables. L'étude du matériau nécessite une fois de plus une méthode permettant de mieux explorer toutes les configurations. Ce sera l'objet des chapitres 3 et 4.



## 2. 5. Le diagramme de phase $\text{UO}_{2+x}$ à volume constant

Par manque de temps et par souci de simplicité nous avons implémenté l'algorithme MCC en NVT. Pour s'assurer un point de comparaison nous réitérons les calculs précédents mais en NVT cette fois ci. De cette façon, nos calculs en MCC ont les mêmes conditions de calculs que ceux présentés dans cette partie : une boîte de taille 4x4x4 et en NVT.

### 2. 5. 1. Construction des boîtes de simulation

Les boîtes pour les simulations NVT sont construites de façon identiques à celles en NPT, à l'exception que la taille de boîte devient 4x4x4. Le tableau 2.7 résume les compositions des différentes boîtes. Le protocole de calcul est identique à celui décrit en partie 2.4.1.

<b>Boîte 4x4x4 <math>\text{UO}_2</math> : 768 atomes dont 512 O et 256 U</b>					
<b>Les systèmes refroidis</b>					
Stœchiométrie	2.05	2.1	2.15	2.2	2.234
Nombre d'atome total	783	793	808	823	828
Nombre d'interstitiels d'Oxygène	15	25	40	55	60
<b>Boîte 4x4x4 <math>\text{U}_4\text{O}_9</math> : 828 atomes dont 572 O et 256 U, 12 COT</b>					
<b>Les systèmes chauffés</b>					
Stœchiométrie	2.05	2.1	2.15	2.2	2.234
Nombre d'atome total	783	793	808	823	828
Nombre de COT	3	5	8	11	12

Tableau 2.7 : Récapitulatif des compositions des boîtes de simulation 4x4x4. Les systèmes refroidis sont constitués d'interstitiels isolés et les systèmes chauffés de COT placés en site  $\text{U}_4\text{O}_9$ .

### 2. 5. 2. Évolution du nombre de COT

Nous commençons par dénombrer le nombre de COT présents dans les différentes boîtes et présentons l'évolution selon le système en figure 2.29. L'évolution du nombre de COT pour les systèmes refroidis et chauffés sont très similaires. Dans les deux cas le nombre est constant jusqu'à environ 1600K où il se met à diminuer. La température exacte où le nombre de COT diminue dépend de la stœchiométrie mais se situe toujours aux environs de 1600K. Arrivé à 2000K le nombre de COT a diminué de quelques unités pour tous les systèmes. Le nombre de COT est très stable dans les deux systèmes même lorsque la température est élevée.

De légères différences entre les systèmes refroidis et chauffés sont visibles. Elles sont observées aux hautes températures au moment de la diminution du nombre de COT, avec une différence d'un ou deux COT détectés sur le nombre total. Aux basses températures les systèmes sont confondus.

Il est remarquable que le potentiel de Yakub soit capable de former de nombreux COT aux hautes températures en partant d'interstitiels isolés. Le système refroidi partant de 60 interstitiels à 2000K décompte environ 8 COT en moyenne et parvient à en former 12 au fur et à mesure que la température décroît. Concernant les autres concentrations refroidies, le nombre exact de COT attendu se forme



aussi. C'est-à-dire qu'en ajoutant 25 interstitiels, on pouvait s'attendre à former 5 COT exactement. Ce qui est le cas, pour cette concentration et toutes les autres. Le potentiel de Yakub en NVT permet de former le nombre COT attendu avec tous les interstitiels placés dans la maille. Il peut être conclu que cet agrégat seul permet de rendre compte pour tous les interstitiels isolés ajoutés dans la boîte.

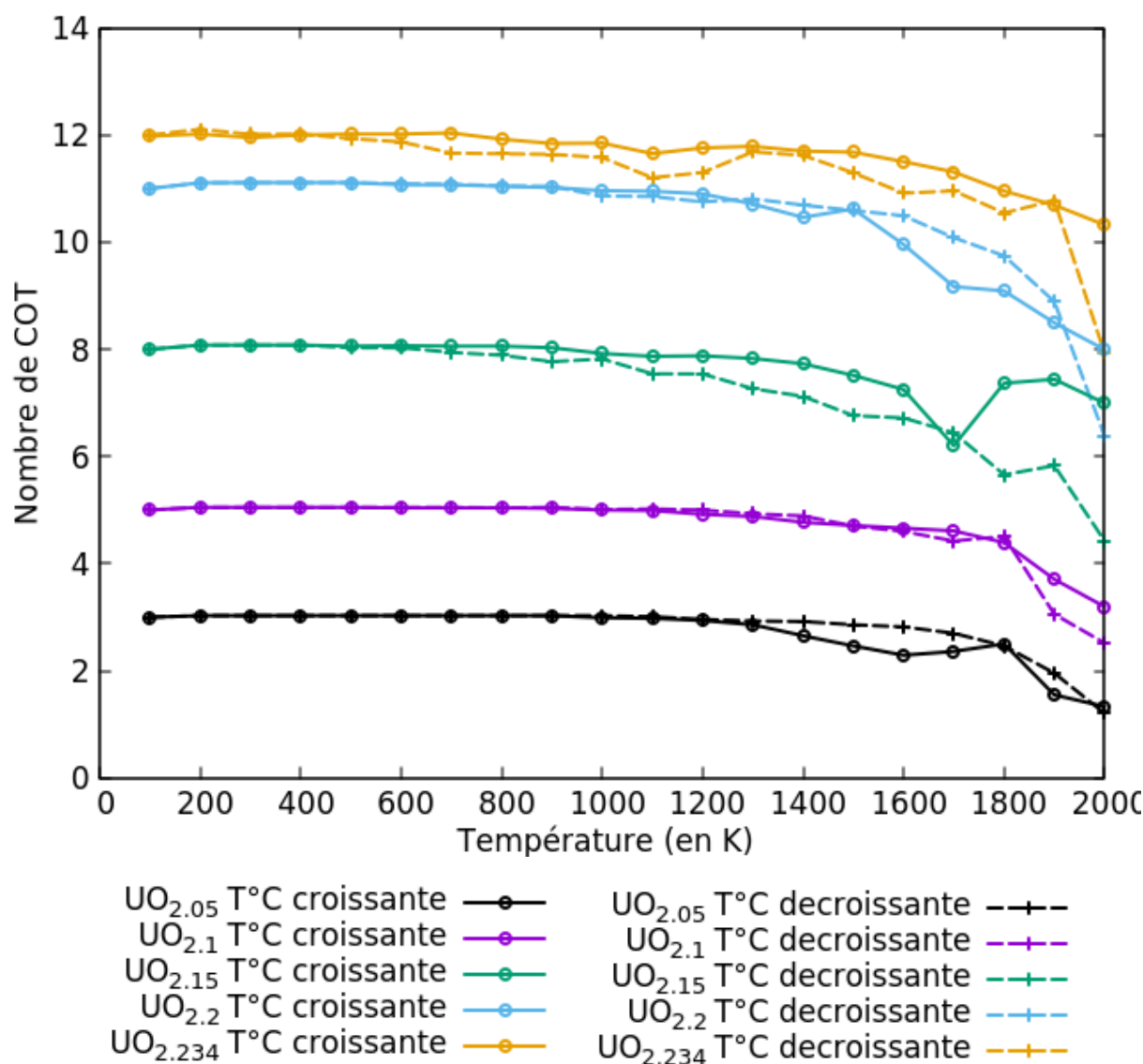


Figure 2.29 : Évolution du nombre d'agrégat COT dans les systèmes chauffés (T°C croissante) et refroidis (T°C décroissante) en fonction de la température et pour toutes les stœchiométries, dans la boîte 4x4x4 en NVT.

### 2. 5. 3. Arrangement des COT dans la maille

Nous nous intéressons ensuite à l'arrangement que suivent les COT formés. Nous calculons les distances entre les centres de COT et formons les différents histogrammes des distances pour les systèmes chauffés et pour les refroidis. Lors de cette étude de nombreux paramètres, système chauffé ou refroidi température et stœchiométrie, rendent les comparaisons complexes. Pour simplifier nous présentons uniquement l'arrangement des COT pour deux températures, 100K et 1400K. Nous

comparons les systèmes refroidis et chauffés. Puis, nous finissons par une comparaison de l'arrangement des COT à une stœchiométrie fixée selon la température.

#### a. Comparaison à basse température

Nous regardons dans un premier temps l'arrangement des COT obtenu à 100K. La figure 2.30 présente les histogrammes des distances entre COT associés à une image de la boîte pour chaque concentration à un instant donné durant la simulation. Cela pour le système chauffé. Il n'est pas surprenant de voir que les pics soient tous situés autour de  $1.87a_0$  et  $2.2a_0$  puisque ce sont les deux pics caractéristiques de  $U_4O_9$ . Nous avons placé les COT au départ de cette simulation en sites  $U_4O_9$ , ce qui se retrouve sans surprise sur les histogrammes et les images des boîtes.

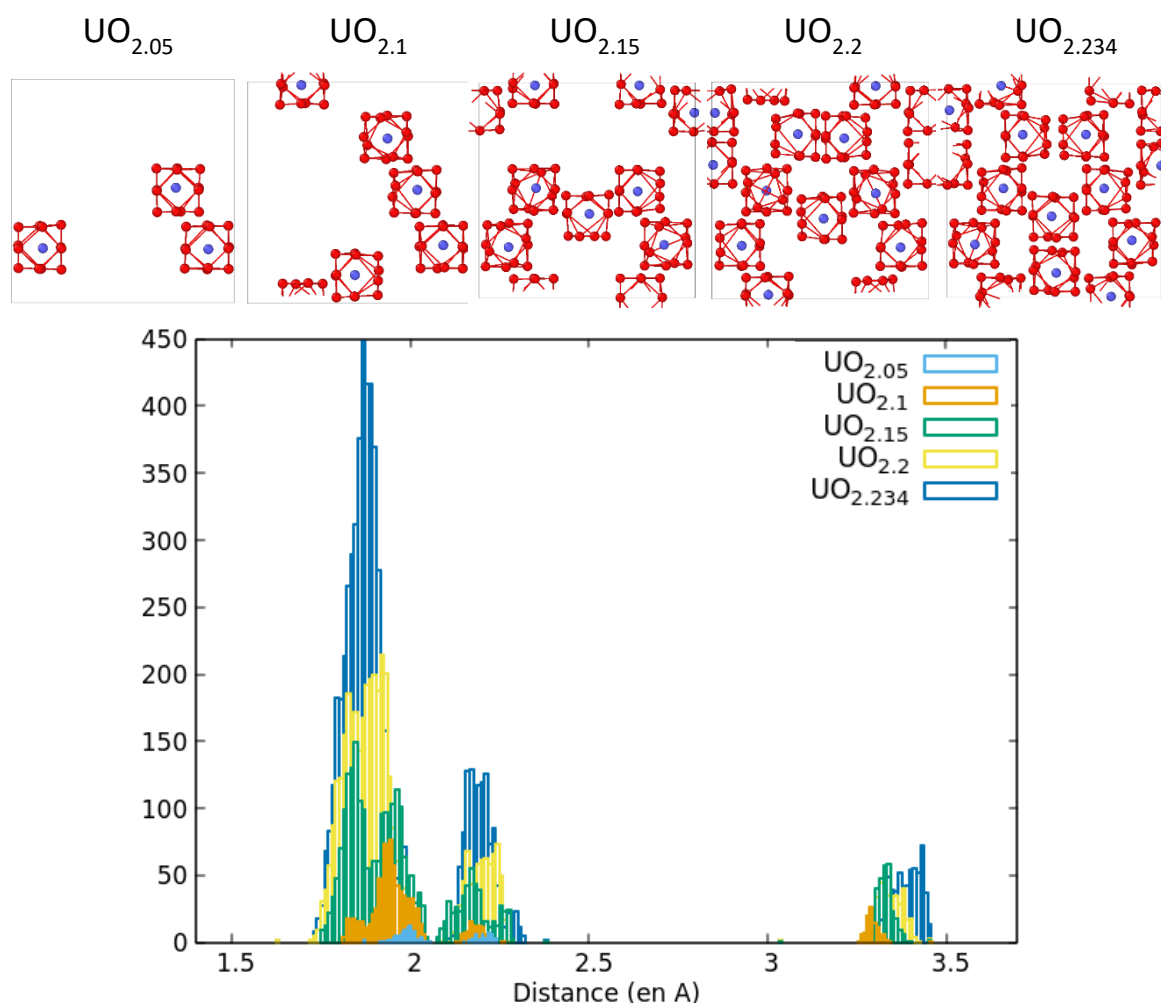


Figure 2.30 : Histogrammes des distances entre centres de COT pour les cinq concentrations étudiées à 100K pour le système chauffé. Des images issues d'un moment donné de la simulation pour illustrer chaque arrangement sont présentées au-dessus du graphique.

Concernant le système ayant été refroidi, les histogrammes sont bien différents. Ils sont présentés en figure 2.31 pour la phase  $UO_{2.234}$  et en figure 2.32 pour les concentrations intermédiaires. Les arrangements obtenus pour les concentrations intermédiaires ne sont clairement pas ceux du système chauffé. C'est à dire qu'en refroidissant ces concentrations nous n'obtenons pas des COT placés en sites  $U_4O_9$ . Nous notons qu'aux petites concentrations les COT se placent éloignés les uns des autres

d'au moins  $1.9a_0$ . Pour la concentration  $\text{UO}_{2.15}$  de courtes distances autour de  $1.7a_0$  sont détectées et les COT semblent avoir adopté une organisation spécifique alignés deux à deux. Pour la stœchiométrie  $\text{UO}_{2.2}$ , certains pics caractéristiques de  $\text{U}_4\text{O}_9$  apparaissent, avec d'autres petites distances. L'image associée de la boîte présente des similitudes avec la phase  $\text{U}_4\text{O}_9$ , avec la majorité des COT placés en sites  $\text{U}_4\text{O}_9$  et un ou deux divergeant.

L'exception est la concentration  $\text{UO}_{2.234}$  où tous les COT sont en sites  $\text{U}_4\text{O}_9$  comme cela est illustré sur la figure 2.31. Les pics caractéristiques  $1.87a_0$  et  $2.2a_0$  sont présents. Ils sont eux même divisés en plusieurs pics ce qui nous laisse supposer que les centres des COT se décalent par rapport au centre parfait. Ces orientations font apparaître de nouvelles distances caractéristiques visibles sur l'histogramme.

Finalement, malgré un nombre de COT détectés équivalent pour les deux systèmes refroidis et chauffés à 100K, les arrangements sont très différents. Seule la stœchiométrie  $\text{UO}_{2.234}$  est retrouvée dans un cas comme dans l'autre. Les COT se placent quasiment en sites  $\text{U}_4\text{O}_9$  dans le cas de  $\text{UO}_{2.2}$  refroidi à l'exception d'un ou deux COT. Pour les stœchiométries inférieures les systèmes refroidis et chauffés sont différents. Les COT en sites  $\text{U}_4\text{O}_9$  du système chauffé ne sont pas retrouvés dans le système refroidi. Les stœchiométries  $\text{UO}_{2.05}$ ,  $\text{UO}_{2.1}$  et  $\text{UO}_{2.15}$  du système refroidi ne présentent d'ailleurs pas d'arrangement commun entre eux non plus.

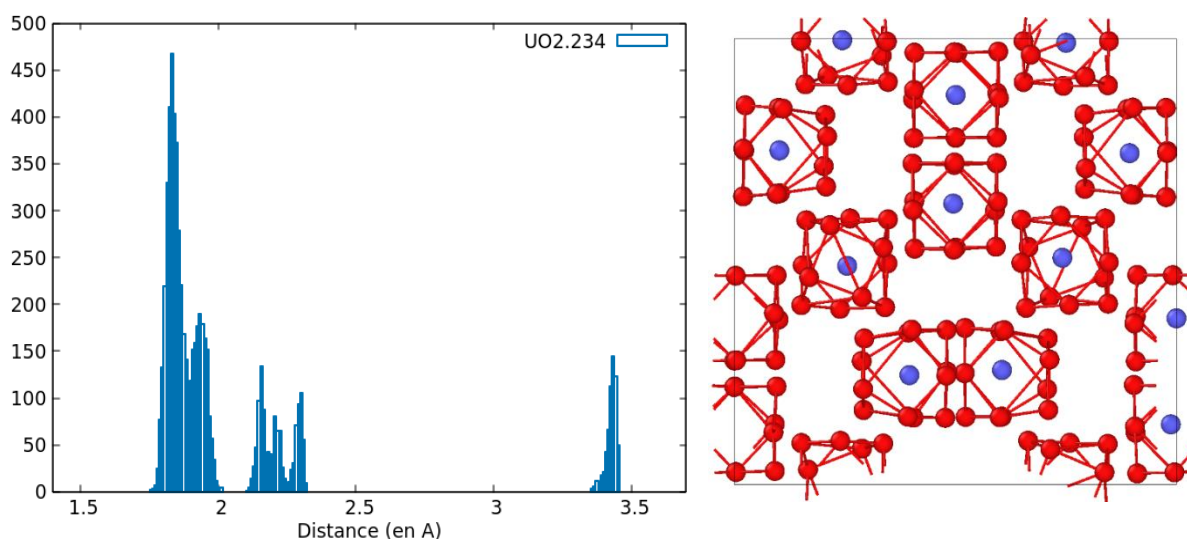


Figure 2.31 : Histogramme des distances entre centres des COT à 100K pour la phase  $\text{UO}_{2.234}$  du système refroidi accompagné d'une image de la boîte prise lors de la DM à un instant donné.

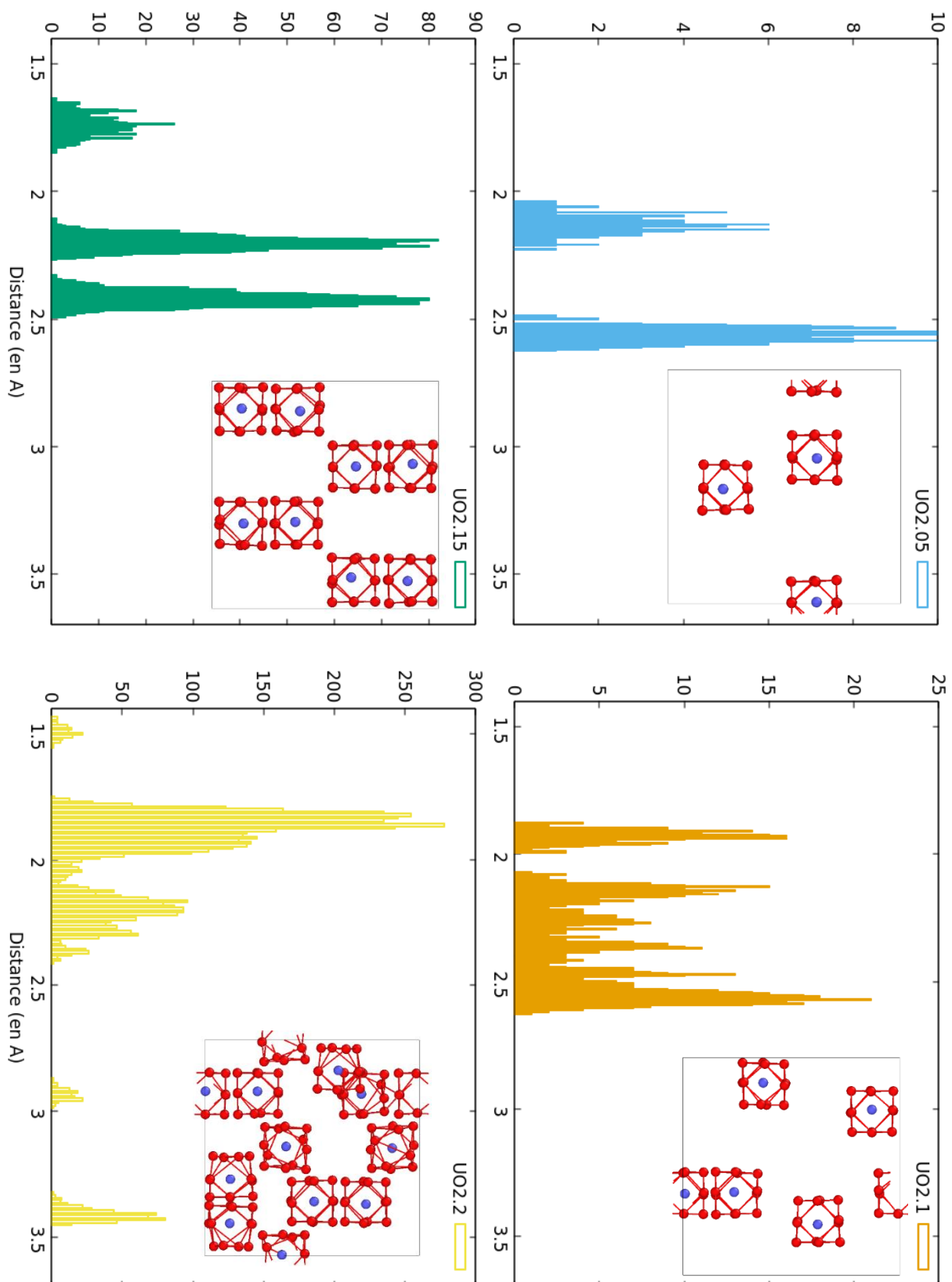


Figure 2.32 : Histogrammes des distances entre centres des COT à 100K pour les phases intermédiaires du système refroidi accompagnés d'une image de la boîte prise lors de la DM à un instant donné.

## b. Comparaison à haute température

Lorsque la température augmente à 1400K les arrangements entre COT évoluent. La figure 2.33 présente les histogrammes des distances à 1400K pour les systèmes chauffés et refroidis aux cinq concentrations.

Tout d'abord concernant le système chauffé, peu de différences apparaissent entre les températures 100K et 1400K, les deux pics caractéristiques de  $U_4O_9$  sont toujours présents et décrivent les 5 phases étudiées. Les COT sont en majorité restés en position  $U_4O_9$ , exception faite pour la concentration  $UO_{2.15}$  qui montre un pic supplémentaire autour de  $2.9a_0$ .

Une rapide comparaison des histogrammes à 100K et 1400K pour les phases refroidies montre que des réorganisations s'opèrent aux concentrations  $UO_{2.05}$  et  $UO_{2.1}$ . Lorsque la température diminue, les pics ne sont plus aux mêmes distances. Puisque les COT sont peu nombreux dans ces boîtes ils ont la possibilité de bouger et de s'organiser différemment. En revanche, l'organisation à  $UO_{2.15}$  reste équivalente à 100K et à 1400K. C'est la stœchiométrie à partir de laquelle l'encombrement stérique apparaît, les COT ont moins de possibilités d'arrangements.

Concernant la comparaison entre le système chauffé et refroidi, nous obtenons les mêmes arrangements aux concentrations  $UO_{2.2}$  et  $UO_{2.234}$ . Puis, comme à 100K, l'arrangement des stœchiométries inférieures divergent entre les deux systèmes.

Ce que nous pouvons retenir c'est que lorsque la température est élevée, seules les stœchiométries  $UO_{2.2}$  et  $UO_{2.234}$  sont équivalentes entre les systèmes chauffés et refroidis. Malgré des nombres de COT légèrement différents leur organisations sont équivalentes. Les plus petites stœchiométries divergent entre les deux systèmes, tout comme à 100K.

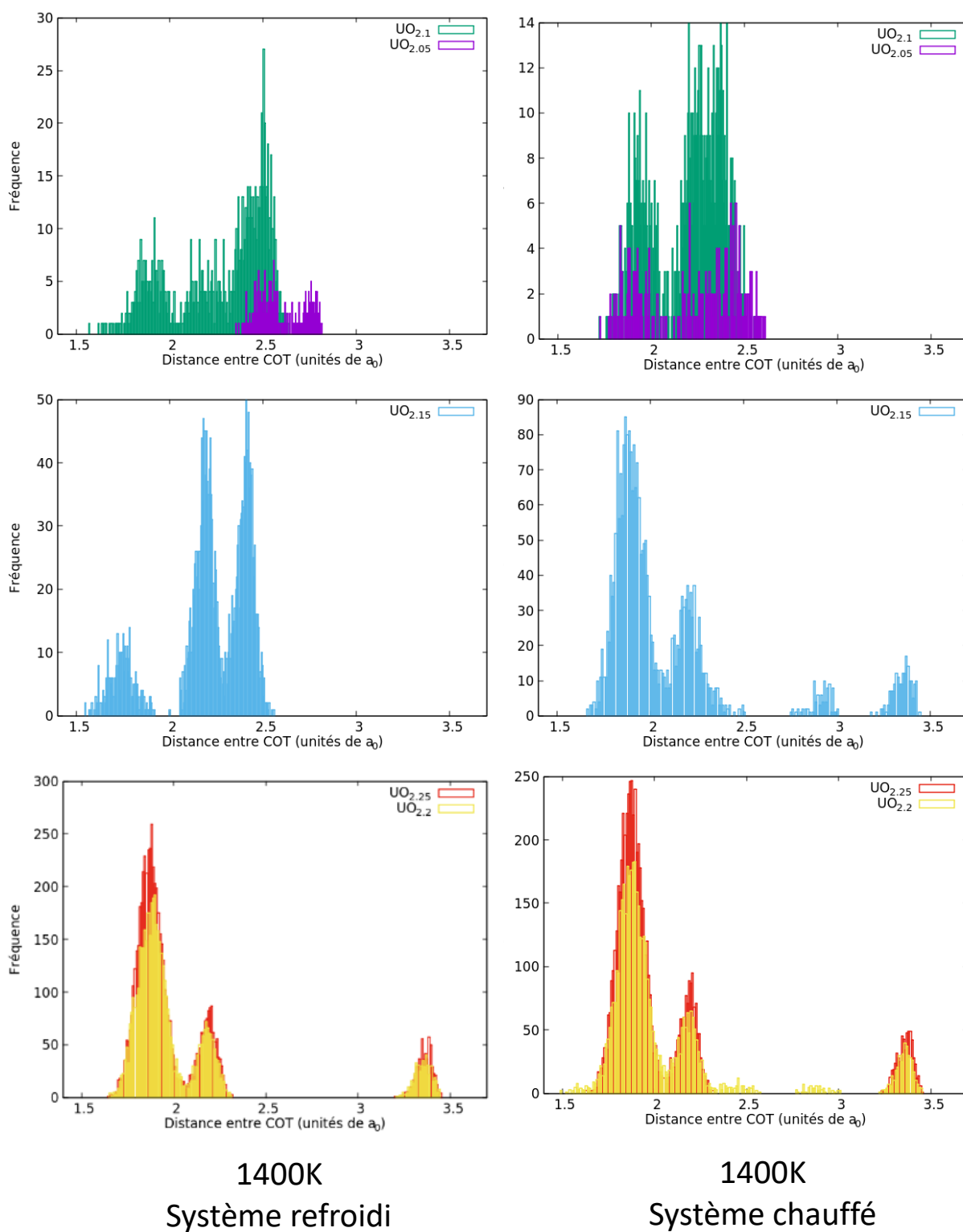


Figure 2.33 : Histogrammes des distances entre centres des COT à 1400K pour les cinq concentrations des systèmes refroidi et chauffés.

### c. Réorganisation en fonction de la température

Nous nous intéressons ensuite à l'influence de la température sur l'organisation des COT à une concentration donnée. L'influence de la température sur les arrangements dépend fortement de la stœchiométrie et du système. Il n'y a pas de comportement généralisable. Dans certains cas, comme à la stœchiométrie  $\text{UO}_{2.15}$  dans le système refroidi, une réorganisation s'observe à partir de 1800K (cf. figure 2.34). Pour le système chauffé à la même concentration un changement d'arrangement est notable à 1200K, puis de nouveau à 1600K et encore à 1800K. Pour une concentration donnée, il arrive que plusieurs réorganisations se fassent à différentes températures. Le tableau 2.8 recense les températures où un de ces changements est observé.

Pour les stœchiométries intermédiaires de nombreuses réorganisations ont lieu avec la température qui augmente ou diminue.

Pour  $\text{UO}_{2.234}$  dans les deux systèmes, aucun réarrangement n'est observé avec la température et les COT présents sont toujours en position des sites  $\text{U}_4\text{O}_9$ .

Les systèmes refroidis					
Stœchiométrie	2.05	2.1	2.15	2.2	2.234
Températures de réarrangement	1300K, 1900K	1500K, 1700K, 1800K	1800K	1200K, 1700K	X
Les systèmes chauffés					
Stœchiométrie	2.05	2.1	2.15	2.2	2.234
Températures de réarrangement	1400K, 1800K	900K, 1300K, 2000K	1200K, 1600K, 1800K	1400K	X

Tableau 2.8 : Tableau recensant les températures auxquelles un réarrangement des COT est visible sur les histogrammes des distances.

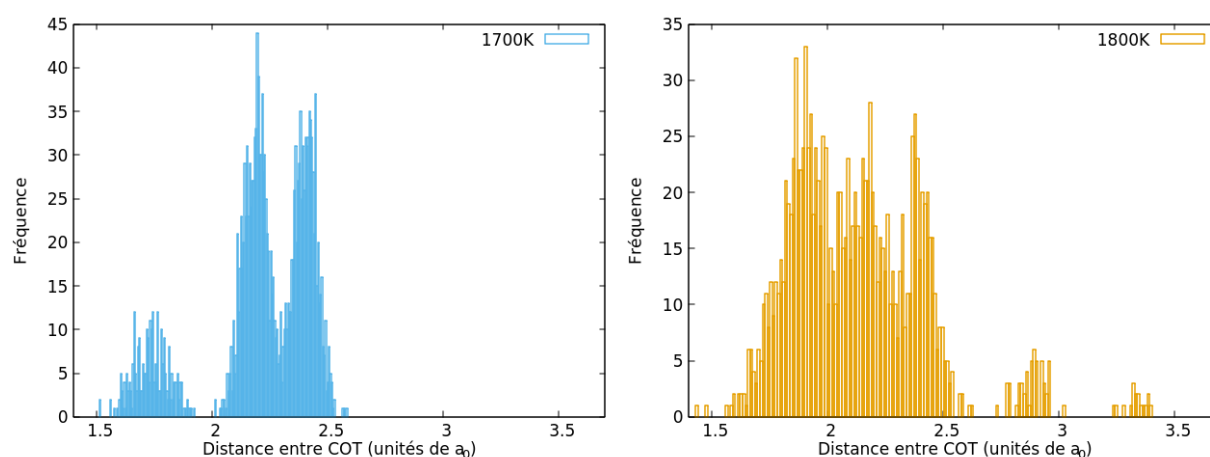


Figure 2.34 : Histogrammes des distances entre centres des COT pour le système refroidi  $\text{UO}_{2.15}$  aux températures 1700K et 1800K.

## 2. 5. 4. Conclusion

À l'issue de cette étude en NVT, nous pouvons conclure que la phase  $\text{UO}_{2.234}$  est bien reproduite par les deux systèmes refroidissant et chauffant. Bien que les nombres de COT varient légèrement entre les deux systèmes aux hautes températures, ils restent très similaires et sont identiques aux basses températures. L'arrangement des COT est celui de  $\text{U}_4\text{O}_9$  à toutes les températures et pour les deux systèmes pour cette stœchiométrie.

Pour la concentration  $\text{UO}_{2.2}$ , les arrangements des COT des systèmes refroidis et chauffés sont équivalents aux hautes températures et divergent aux basses températures. En particulier pour le système refroidi qui ne présente plus tous les COT en sites  $\text{U}_4\text{O}_9$  à 100K.

Pour toutes les autres concentrations il est difficile de décrire les phases. En effet les deux systèmes refroidis et chauffés ne présentent plus de caractéristiques communes. Les nombres de COT sont équivalents aux basses températures mais les arrangements respectifs ne correspondent pas. Puis aux hautes températures les nombres de COT diffèrent, de même que les arrangements restent différents. Aucune généralisation ou tendance ne peut être tirée, les facteurs influents sont nombreux : système chauffé ou refroidi, la température et la stœchiométrie. Une description précise de ces phases n'est donc pas possible avec cette étude de DM en NVT.

Il peut être affirmé que le potentiel de Yakub permet de former des COT avec des interstitiels isolés, et forme majoritairement cet agrégat. Toutes les stœchiométries partant d'interstitiels ont formé le nombre de COT attendu avec tous les atomes d'oxygène ajoutés. Les stœchiométries contenant suffisamment d'oxygène ont pu former la phase  $\text{U}_4\text{O}_9$ .

Un point commun à toutes les simulations lancées est la chute du nombre de COT, quel que soit l'arrangement observé, passé les 1600K.

Nous espérons que l'étude en Monte Carlo des Chemins permettra d'apporter de nouvelles informations quant aux différentes phases.

## 2. 6. Comparaison entre NVT et NPT

Une différence flagrante de comportement est observable entre les calculs en NPT et en NVT. Le nombre de COT, qui est quasiment constant en NVT lorsque la température augmente, diminue de façon continue sur plusieurs centaines de Kelvin en NPT. En NVT, le nombre de COT reste compris entre 10 et 12 de 100K à 1800K pour les systèmes chauffés et refroidis. Ce qui revient à 80-100% du nombre de COT pouvant se former avec l'excédent d'atomes d'oxygène. En NPT, à partir de 1000K le nombre de COT décroît continument jusqu'à 2000K où il ne reste plus que 10% des COT présents au départ. À la température 1600K, en NVT nous obtenons 90% des COT présents au départ. En comparaison, en NPT nous obtenons 25% des COT.

En NPT les comportements entre les systèmes refroidis et chauffés sont très différents aux basse températures. En NVT, ils sont similaires en termes de nombre de COT mais différents dans leurs arrangements. En partant d'interstitiels isolés la DM reconstruit la phase  $\text{U}_4\text{O}_9$  en NVT. En NPT, à l'issue du refroidissement de la stœchiométrie  $\text{UO}_{2.234}$ , un très faible nombre de COT est détecté et de nombreux COT multiples sont détectés. De plus, les phases obtenues à basses températures en refroidissant en NPT diffèrent largement des phases du système chauffé contenant des COT (en nombre de COT et en arrangement).

Nous avons vérifié que ces différences de comportements étaient bien dues au changement NPT vers NVT et non une influence de la taille de boîte, les calculs NPT étant dans une boîte 8x8x8 et NVT en 4x4x4. Les mêmes calculs ont donc été relancés mais dans une boîte 4x4x4 NPT, nous obtenons des



résultats très similaires à ceux de la partie 2.4 en 8x8x8 NPT. Nous concluons donc bien que ce n'était pas une influence de taille de boîte.

En théorie, les calculs à pression constante permettent une meilleure représentation de la réalité et il est sans doute vrai que les calculs lancés à pression constante relaxent mieux la boîte de simulation. Nous gardons cela en tête pour l'analyse des calculs en MCC qui ont été lancés en NVT.

# Chapitre 3 – Méthodes de calcul d'énergie libre

### 3. 1. Introduction aux méthodes de calcul d'énergie libre

#### INTRODUCTION

Nous avons établi dans les parties précédentes les limites de la dynamique moléculaire classique pour explorer le diagramme de phase  $\text{UO}_{2+x}$ . Pour étudier les différentes phases à l'équilibre aux différentes concentrations d'oxygène, une connaissance du potentiel chimique ou de l'énergie libre est nécessaire. Il faut donc une méthode permettant d'accéder au potentiel chimique de la phase en fonction de la concentration en oxygène. Avant de présenter la méthode utilisée pour l'oxyde d'uranium, une courte bibliographie des différentes méthodes de calcul d'énergie libre est présentée. Seules les méthodes desquelles la nôtre dérive sont évoquées. Il existe bien entendu un nombre important de méthodes de calcul d'énergie libre et de déclinaisons possibles, qui ne seront pas mentionnées. Nous utiliserons le formalisme du livre de C. Chipot et A. Pohorille, *Free energy calculations*<sup>58</sup> qui tente de faire une liste exhaustive de toutes les méthodes à disposition. Toutes les démonstrations qui seront proposées ensuite seront tirées de cet ouvrage.

Dans la suite nous parlons régulièrement d'« échantillonnage ». Cela revient à explorer différentes configurations d'un système dans un ensemble donné. L'échantillonnage d'une région de l'espace des phases peut se faire par différentes méthodes. Par des méthodes stochastiques avec un algorithme de Monte Carlo. Les atomes sont bougés aléatoirement dans une direction puis un test d'acceptation de type Metropolis est mis en place pour accepter ou non la nouvelle configuration proposée. Pour cela, il faut calculer l'énergie du système avant modification  $E$  et après  $E'$  et le test d'acceptation de Metropolis dérivant du bilan détaillé donne un taux d'acceptation égal à  $\min(1, \exp[-\beta(E' - E)])$ . Cela permet d'échantillonner l'ensemble selon une distribution de probabilités liée à la distribution de Boltzmann. La distribution de Boltzmann ne permet pas toujours d'explorer toutes les configurations d'intérêt. Il sera vu dans la suite comment échantillonner selon une distribution autre.

Il est aussi possible d'utiliser des méthodes dynamiques telle que de la dynamique moléculaire en intégrant l'équation de Newton pour déplacer les atomes. Cela à l'aide d'un algorithme de Verlet par exemple. Ou encore une dynamique de Langevin utilisant un terme de friction et un terme aléatoire pour explorer l'espace des phases.

Dans la suite lorsque nous mentionnerons le terme d'échantillonnage, celui-ci pourra faire appel à l'une des trois méthodes précédemment énoncées pour explorer les différentes configurations possibles d'un ensemble.

La grandeur thermodynamique appelée énergie libre d'Helmholtz, notée  $F$  est égale à  $F = E - TS$  avec  $E$  l'énergie interne et  $S$  l'entropie du système. Cette grandeur est définie dans l'ensemble canonique NVT. Pour l'ensemble NPT, c'est l'énergie libre de Gibbs qui est utilisée  $G = H - TS$  où  $H$  est l'enthalpie. Les calculs étant en NVT dans notre cas, nous nous concentrons uniquement sur l'énergie libre d'Helmholtz  $F$  que nous nommerons dans la suite simplement 'énergie libre'.

L'énergie libre est liée au potentiel chimique par,

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T} = \mu \quad (5.)$$

La variation d'énergie libre est définie comme la différence des énergies libres entre deux systèmes, un système de référence et un système cible  $\Delta F = F_{\text{cible}} - F_{\text{référence}}$ . En considérant le nombre de particule grand et une transformation consistant d'un ajout d'une particule (voire le retrait), il est

possible d'approximer  $\Delta F = F(N + 1, V, T) - F(N, V, T)$  et  $\Delta N = N + 1 - N = 1$ . D'où,  $\frac{\Delta F}{\Delta N} = \Delta F = \mu$ . Nous cherchons à étudier l'oxyde d'uranium en fonction de la concentration en oxygène, il s'agit donc d'ajouter ou retirer des atomes d'oxygène de notre système. Toutes les méthodes présentées dans la suite sont rapportées à ce cas d'ajout ou de retrait d'un atome.

Ces deux grandeurs  $F$  et  $\mu$  sont essentielles pour l'étude des phases les plus stables et les transitions mises en jeu dans le matériau, mais elles ne sont pas aisément accessibles. En effet, l'énergie libre est une grandeur thermodynamique inaccessible directement par le calcul numérique ou par une mesure expérimentale. Seules ses dérivées sont accessibles :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T} = -P, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial 1/T}\right)_{N,V} = E \quad (6.)$$

En revanche, il est possible d'estimer indirectement les grandeurs  $F$  ou  $\Delta F$  en passant par le calcul d'une moyenne dans l'ensemble canonique. Dans la suite seront présentées les différentes moyennes d'ensemble permettant de retrouver cette variation d'énergie libre  $\Delta F$ .

En définissant la fonction partition canonique avec l'Hamiltonien  $H$ ,

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N!h^{3N}} \iint \exp[-\beta H(r^N, p^N)] dr^N dp^N \quad (7.)$$

En intégrant la partie cinétique de l'Hamiltonien qui peut être déterminée analytiquement et faisant intervenir la longueur d'onde thermique de de Broglie  $\Lambda$ , la fonction partition peut être réécrite de la façon qui suit. La démonstration n'est pas présentée, seulement le résultat :

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} Z(N, V, T) \quad (8.)$$

Dans l'équation (8.),  $Z$  correspond à la fonction partition « configurationnelle » qui peut aussi être exprimée par,

$$Z(N, V, T) = \int \exp[-\beta U(r^N)] dr^N \quad (9.)$$

avec  $U(r^N)$  l'énergie potentielle du système pour une configuration  $r^N$  donnée. Finalement, l'énergie libre peut être reliée à la fonction partition par,

$$F = -k_B T \ln Q(N, V, T) \quad (10.)$$

Généralement, les méthodes de calcul d'énergie libre font intervenir deux étapes, une première étape d'échantillonnage d'une grandeur puis une seconde d'estimation à l'aide des distributions générées. Le principe de base de toutes les méthodes présentées dans la suite est donc de générer une ou plusieurs distributions qui permettront d'estimer l'énergie libre ou sa variation. Ces deux étapes d'échantillonnage et d'estimation peuvent être plus ou moins difficiles. Il s'agit de les optimiser au mieux. Un très grand nombre d'outils permettent d'améliorer leur précision et efficacité pour atteindre la convergence dans un temps de calcul raisonnable. Beaucoup de nouvelles méthodes sont à ce jour encore en cours de développement.

Dans la suite nous présentons différentes méthodes, celles basiques et celles plus complexes, dans le but d'aboutir à la celle que nous avons utilisée. Nous pointons pour chaque méthode évoquée les difficultés de mise en application pour notre cas d'étude et les améliorations jusqu'à la méthode voulue. Ces méthodes peuvent se découper en deux catégories : celles à l'équilibre puis celles hors équilibre.

Nous commençons par présenter les trois méthodes de base : la méthode des perturbations (FEP – Free Energy Perturbation), puis celle des densités de probabilités (aussi appelée méthode des histogrammes, WHAM – Weighted Histogram Analysis Method) et finalement celle d'intégration thermodynamique (TI – Thermodynamic Integration). Elles permettent d'accéder à la variation d'énergie libre  $\Delta F$ . Nous précisons quelques techniques pour améliorer la convergence.

Malgré ces améliorations, ces méthodes de base n'arrivent pas toujours à converger correctement surtout quand les systèmes référence et cible sont éloignés l'un de l'autre ou mettent en jeu des grandes barrières énergétiques. Pour explorer l'ensemble de l'espace des phases il est donc parfois nécessaire de faire appel à des méthodes comme celle des transformations hors équilibre en passant par le calcul du travail le long de la transformation (NEW – Non-Equilibrium Work method).

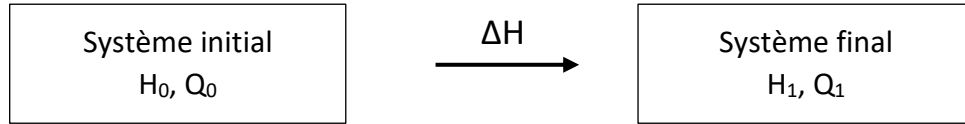
Finalement, nous présentons la méthode permettant l'exploration de l'espace des chemins. Au lieu de considérer l'espace des configurations, nous considérerons l'ensemble des chemins permettant de relier un ensemble de configurations à un autre. Cette méthode n'est finalement qu'une généralisation des précédentes mais employant un formalisme différent, celui des chemins. Elle est très utile lorsque nous avons affaire à des transformations importantes entre les systèmes cible et référence, comme un changement de phase ou une addition/délétion d'une particule.

### 3. 1. 1 Méthodes à l'équilibre

#### a. Méthode de perturbation d'énergie libre (FEP)

##### 1. Théorie générale et limites

##### **Théorie générale**



Soit un système initial d'énergie  $H_0$  qui est appelé système de référence, celui-ci est considéré à l'équilibre thermodynamique. La perturbation d'énergie  $\Delta H$  permet d'aboutir au système cible d'énergie  $H_1$  depuis le système initial, ce qui permet d'écrire :  $\Delta H = H_1 - H_0$ .

La variation d'énergie libre entre ces deux systèmes est recherchée. En utilisant la formule de l'énergie libre en fonction de la fonction partition canonique de l'équation 6, il en vient que,

$$\Delta F = F_1 - F_0 = -k_B T \ln Q_1 + k_B T \ln Q_0$$

$$\Delta F = -k_B T \ln \frac{Q_1}{Q_0} \quad (11.)$$

En remplaçant par l'expression de la fonction partition  $Q(N, V, T)$  de l'équation 3,

$$\Delta F = -\frac{1}{\beta} \ln \frac{\iint \exp[-\beta H_1(r^N, p^N)] dr^N dp^N}{\iint \exp[-\beta H_0(r^N, p^N)] dr^N dp^N} \quad (12.)$$

et en utilisant  $H_1 = H_0 + \Delta H$ ,

$$\Delta F = -\frac{1}{\beta} \ln \frac{\iint \exp[-\beta \Delta H(r^N, p^N)] \exp[-\beta H_0(r^N, p^N)] dr^N dp^N}{\iint \exp[-\beta H_0(r^N, p^N)] dr^N dp^N} \quad (13.)$$

Cette expression revient à la moyenne de  $\exp[-\beta \Delta H(r^N, p^N)]$  dans l'ensemble des configurations du système de référence 0. La grandeur moyennée fait intervenir le terme de perturbation de l'Hamiltonien  $\Delta H$ . En définissant la densité de probabilité de trouver le système de référence 0 dans une certaine configuration  $(r^N, p^N)$ ,

$$P_0(r^N, p^N) = \frac{\exp[-\beta H_0(r^N, p^N)]}{\iint \exp[-\beta H_0(r^N, p^N)] dr^N dp^N} \quad (14.)$$

La variation d'énergie libre peut alors être réécrite en fonction de cette probabilité,

$$\Delta F = -\frac{1}{\beta} \ln \iint \exp[-\beta \Delta H(r^N, p^N)] P_0(r^N, p^N) dr^N dp^N \quad (15.)$$

En considérant la notation  $\langle \dots \rangle_0$  qui signifie la moyenne dans l'ensemble canonique faite sur l'ensemble des configurations du système de référence 0, la variation d'énergie libre devient :

$$\Delta F = -\frac{1}{\beta} \ln \langle \exp[-\beta \Delta H(r^N, p^N)] \rangle_0 \quad (16.)$$

Cette expression signifie qu'en explorant les configurations d'un système à l'équilibre (système de référence), il est possible d'accéder à la variation d'énergie libre  $\Delta F$  (entre le système de référence et celui cible).

Le raisonnement précédent peut tout à fait être fait dans l'autre sens. Au lieu d'aller du système référence au système cible, aller de la cible à la référence. L'expression de la variation d'énergie libre serait alors,

$$\Delta F = -\frac{1}{\beta} \ln \langle \exp[+\beta \Delta H(r^N, p^N)] \rangle_1 \quad (17.)$$

Ces deux équations, bien qu'analogues ne sont pas équivalentes car la convergence des calculs dans un sens et dans l'autre est différente. Prenons le cas d'une insertion/désinsertion d'un atome, il n'est pas équivalent d'ajouter un atome que de le retirer.

Il est possible de simplifier l'expression de l'équation (16.) en ne prenant plus en compte le terme d'énergie cinétique et en gardant le terme d'énergie potentielle,

$$\Delta F = -\frac{1}{\beta} \ln \langle \exp[-\beta \Delta U] \rangle_0 \quad (18.)$$

Pour accéder à  $\Delta F$ , il s'agit alors de générer un grand nombre de variations d'énergie potentielles  $\Delta U$ . Revenons au cas de l'insertion d'une particule, la méthode des perturbations devient alors une insertion de Widom. En pratique, cela revient à explorer les différentes configurations du système de référence 0, c'est-à-dire en échantillonnant cet ensemble à N atomes. À une fréquence choisie par l'utilisateur, l'énergie potentielle  $U_0$  de la configuration à N atomes est calculée. Puis, un N+1ème atome est ajouté à un emplacement aléatoire dans la boîte. Cet ajout brusque ne déplace aucun atome. L'énergie potentielle  $U_1$  de la nouvelle boîte à N+1 atomes est calculée, il est alors possible d'accéder à  $\Delta U = U_1 - U_0$  et de calculer  $\exp(-\beta \Delta U)$ . Une fois ce terme calculé et additionné aux précédents, le N+1ème atome est retiré et l'échantillonnage des configurations de l'état 0 reprend comme avant l'ajout. A l'issue du calcul nous obtenons une distribution des  $\Delta U$ .

### **Estimation de la variation d'énergie libre**

Une fois la distribution des  $\Delta U$  obtenue, il faut remonter jusqu'à la valeur de  $\Delta F$ . C'est la seconde partie de toute méthode de calcul d'énergie libre : l'estimation. Dans le cas de cette méthode l'estimateur est formé en utilisant la statistique de la distribution générée.

La façon la plus classique d'estimer la variation d'énergie libre est de faire une moyenne sur l'ensemble des M configurations échantillonnées et des  $\Delta U$  associés à chaque état,

$$\Delta F = -\frac{1}{\beta} \ln \left[ \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \exp(-\beta \Delta U_i) \right] \quad (19.)$$

Une autre façon est de considérer la distribution générée et de faire un développement en série de cumulants pour retrouver  $\Delta F$ . La distribution  $P_0(\Delta U)$  peut être une gaussienne mais il est plus courant que ce soit une distribution qui dévie d'une gaussienne. Le produit  $\exp(-\beta \Delta U) P_0(\Delta U)$  est donc aussi une quasi-gaussienne mais non normalisée et décalée vers la gauche (comme le montre la figure 3.1), dû au terme de Boltzmann.

L'estimation de la variation d'énergie libre peut se faire en développant le terme  $\Delta F$  comme une série de cumulant dont les deux premiers termes sont connus. La démonstration plus complète peut se

trouver dans le livre cité en introduction. Nous présentons ici seulement le résultat de cette estimation qui est alors:

$$\Delta F = \langle \Delta U \rangle_0 - \frac{\beta}{2} (\langle \Delta U^2 \rangle_0 - \langle \Delta U \rangle_0^2) \quad (20.)$$

Le premier terme correspond à l'espérance de la distribution des  $\Delta U$  et le second terme à sa variance multiplié par  $-\frac{\beta}{2}$ . Cette approximation au second ordre devient exacte lorsque  $P_0(\Delta U)$  est une gaussienne. À l'aide de la distribution générée par l'échantillonnage, en calculant sa variance et son espérance, la variation d'énergie libre peut être estimée.

### Limite de la méthode

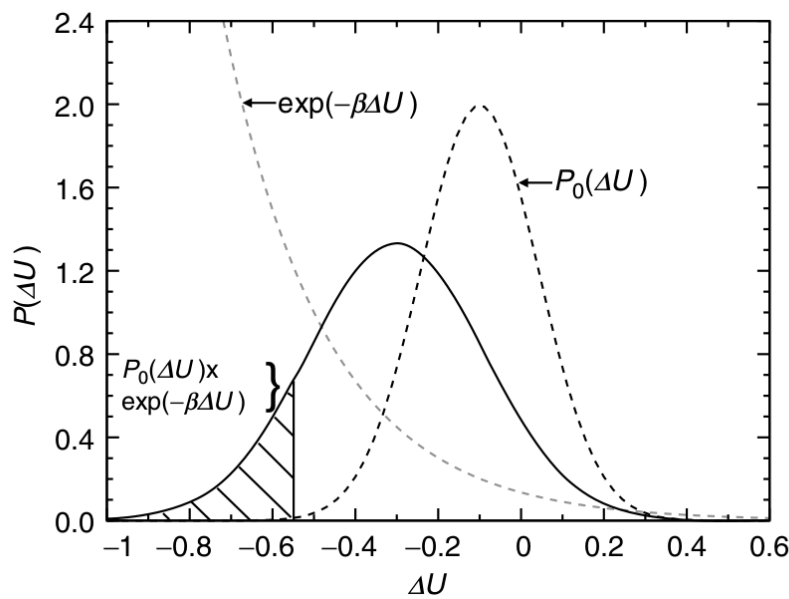


Figure 3.1 : Figure 2.12 issue du livre Chipot et al. illustrant l'évolution du facteur de Boltzmann  $\exp(-\beta\Delta U)$ , de la densité de probabilité  $P_0(\Delta U)$  dans l'ensemble 0 et le produit des deux termes. Ce produit correspond au terme dans l'intégrale pour accéder à  $\Delta F$ . La partie hachurée est celle qui ne sera pas correctement échantillonnée par la distribution  $P_0(\Delta U)$ , alors que sa participation à la distribution est non négligeable.

En échantillonnant dans l'ensemble de départ 0 il est possible d'obtenir les  $\Delta U$  nécessaires pour l'estimation de la variation de l'énergie libre. C'est-à-dire que les  $\Delta U$  obtenus respectent la distribution de probabilité de l'ensemble initial  $P_0$  explicitée dans l'équation (14.). Est-ce que cela permet d'évaluer correctement la variation d'énergie libre  $\Delta F$ ? De façon générale, avec cette méthode, des informations sur les systèmes 0 et 1 sont recherchées, hors seul le système 0 est exploré. Il paraît clair que lorsque les ensembles de configurations 0 et 1 ne se recouvrent pas, peu d'informations sur le système 1 sont accessibles, et la perte d'information entraîne une moins bonne estimation de  $\Delta F$ . Ces problèmes de recouvrement sont courants dans les méthodes d'énergie libre. Nous cherchons à illustrer la perte d'information pouvant se produire dans le cas d'un échantillonnage dans la distribution  $P_0$ .

En réécrivant l'équation (15.) en considérant que  $P_0(r^N, p^N)$  et  $\Delta H(r^N, p^N)$  ne dépendent plus que de  $\Delta U$ ,



$$\Delta F = -\frac{1}{\beta} \ln \int \exp[-\beta \Delta U] P_0(\Delta U) d\Delta U \quad (21.)$$

Le premier terme sous l'intégrale est le facteur de Boltzmann et le second la probabilité d'observer une variation d'énergie potentielle  $\Delta U$  lors de l'échantillonnage du système initial 0.

En échantillonnant  $\Delta U$  à l'aide de la densité de probabilité  $P_0$ , il arrive que l'échantillonnage ne soit pas correctement représentatif car une perte d'information se produit. Comme cela peut être vu sur la figure 3.1, la distribution  $P_0$  est tracée et le produit du facteur de Boltzmann et de cette distribution  $P_0(\Delta U) \exp(-\beta \Delta U)$  est aussi tracé. Cette dernière grandeur est celle à l'intérieur de l'intégrale permettant de retrouver la valeur de  $\Delta F$ . Il est donc important d'avoir une quantité suffisante d'information la concernant. Nous n'avons accès à celle-ci que via la distribution  $P_0(\Delta U)$  issue de l'échantillonnage des  $\Delta U$ . Or, lorsque  $P_0(\Delta U)$  est étalée, l'extrémité de la distribution  $P_0(\Delta U) \exp(-\beta \Delta U)$  n'est pas accessible, comme cela peut être vu sur la figure 3.1 : toute la partie hachurée ne sera pas échantillonnée. Or cette partie de la distribution participe de façon non négligeable à l'intégrale pour retrouver  $\Delta F$ . Une grosse perte d'information a lieu.

Pour que l'évaluation de  $\Delta F$  soit correcte avec cette méthode il faut une distribution des probabilités  $P_0$  plutôt peu étalée. De la sorte, le produit  $P_0(\Delta U) \exp(-\beta \Delta U)$  n'est pas autant décalé vers la gauche et l'extrémité gauche de la distribution peut être échantillonnée correctement ou du moins participe faiblement à l'intégrale. Cette condition revient à dire que les systèmes initial et final ne doivent pas être trop différents l'un de l'autre. Autrement dit, il faut que les deux ensembles se recouvrent et que la perturbation soit suffisamment petite.

Il arrive que le système cible que l'on cherche à étudier soit très différent du système de référence connu. Par exemple, dans notre cas d'ajout d'une nouvelle particule. Ajouter un atome d'un coup dans un solide nécessite de grandes quantités d'énergie et les ensembles des configurations à  $N$  et  $N+1$  atomes sont disjoints. Toute une partie de la distribution ne sera pas échantillonnée alors qu'elle a une participation non négligeable pour le calcul de la variation d'énergie libre. Cette méthode ne peut être utilisée dans notre cas. Il s'agit d'apporter des outils d'amélioration, ce qui sera le sujet de la partie qui suit.

## 2. Amélioration de l'échantillonnage

Un échantillonnage pertinent est l'étape décisive pour estimer correctement la variation d'énergie libre. Il est clair que cette partie est limitante pour la justesse et l'efficacité de l'estimation. Dans la suite nous aborderons des outils pour améliorer l'échantillonnage. Ces outils seront expliqués au travers de leur application pour la méthode des perturbations mais il est à garder en tête qu'ils peuvent être réemployés pour toutes les autres méthodes de la suite. Il est même parfois essentiel de les mettre en place pour obtenir des résultats dans un temps de calcul raisonnable ou même pour pouvoir échantillonner des états rares et peu accessibles avec les méthodes classiques.

### **Régions d'importance et leur recouvrement**

Lorsque l'échantillonnage d'un ensemble est fait, certaines régions de cet ensemble comptent plus que d'autres. C'est-à-dire que certaines configurations ont des probabilités élevées car énergétiquement favorables. Il est essentiel, pour avoir une bonne représentation de cet ensemble, de prendre en compte ces régions appelées régions d'importance. Une perte d'information non négligeable s'observe dans le cas contraire et l'estimation de la grandeur thermodynamique recherchée sera mauvaise. Malheureusement, il n'est pas toujours simple d'accéder à ces régions. Dans certains ensembles, des configurations peuvent être séparées par de très hautes barrières

énergétiques qu'un code de Monte Carlo classique ne pourra surmonter lors de l'échantillonnage. C'est pour cela que de nombreuses méthodes ont été développées pour apporter des solutions à ces problèmes. La principale, à partir de laquelle de nombreuses variantes découlent, est l'échantillonnage préférentiel. Avant d'expliquer en quoi consiste cette méthode, revenons sur l'application à la théorie des perturbations.

Nous avons vu que nous cherchions à échantillonner l'ensemble des configurations de référence noté 0 et de l'ensemble cible noté 1 en passant par la distribution des probabilités  $P_0(\Delta U)$ . Dans chacun des deux ensembles 0 et 1, il y a des configurations qui ont un poids plus important que d'autres. Ce sont les régions d'importance que nous venons de mentionner. En échantillonnant  $P_0(\Delta U)$ , nous chercherons les régions d'importance qui permettront d'estimer le mieux possible la distribution  $P_1(\Delta U)$ . C'est ici qu'intervient la notion de recouvrement des régions d'importance de ces deux ensembles. À l'aide de la figure 3.2, les différents cas de figures sont illustrés. Il est clair que si le recouvrement entre ces deux régions est nul, alors il est impossible d'accéder à des informations sur une distribution en échantillonnant dans la seconde (cf. figure 3.2 a.). Si l'une des régions d'importance est incluse dans la seconde alors en échantillonnant dans cette dernière nous aurons accès aux informations nécessaires (cf. figure 3.2 b.). Si leur intersection est non nulle mais que les régions ne sont pas entièrement confondues alors une perte d'information a lieu sur une des extrémités de la distribution (cf. figure 3.2 c.). Et finalement, en l'absence de recouvrement, une distribution intermédiaire doit permettre de lier les deux régions pour pouvoir obtenir des résultats (cf. figure 3.2 d.), c'est l'objet de la partie qui suit.

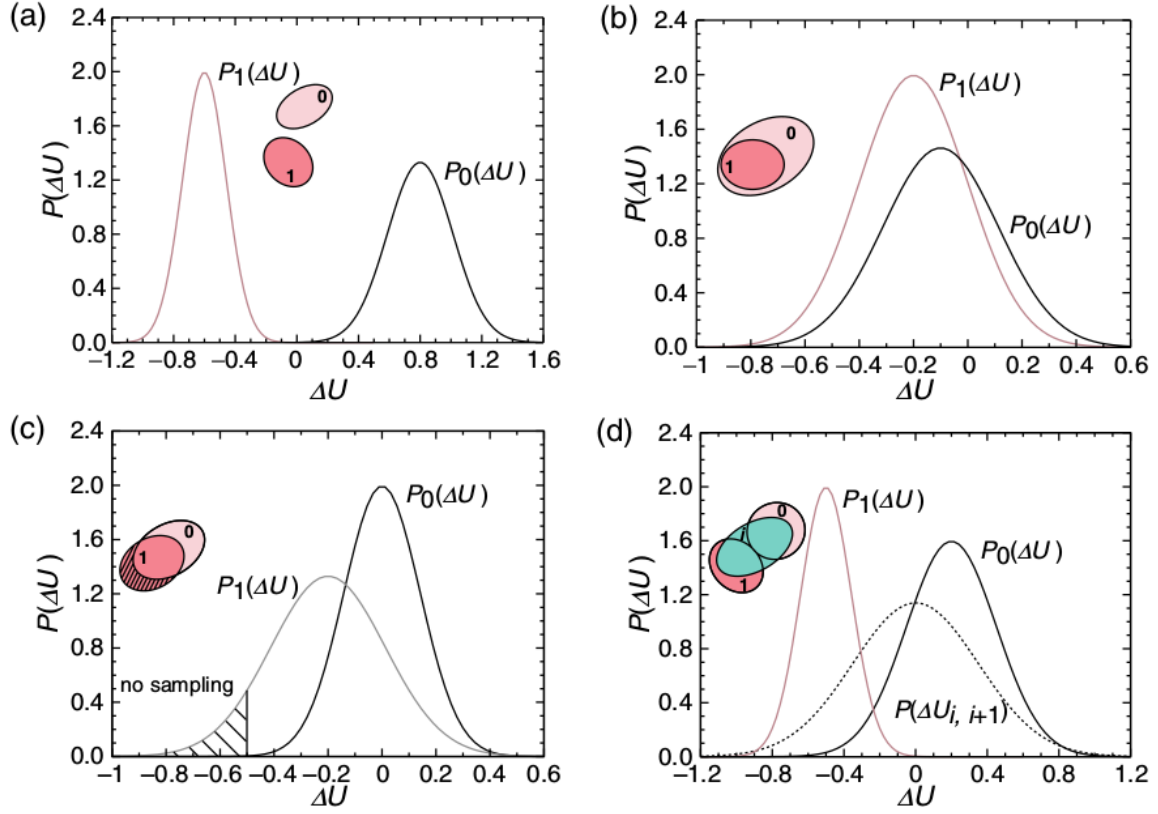


Figure 3.2 : figure 2.4 du livre Chipot et al. représentant le recouvrement des deux distributions de probabilités  $P_0(\Delta U)$  et  $P_1(\Delta U)$  et des ensembles 0 et 1 échantillonnés. Les quatre cas présentés montrent les différents recouvrement possibles et l'implication que cela peut avoir pour l'échantillonnage.

### 'Umbrella sampling' ou échantillonnage préférentiel

Il a été vu que l'échantillonnage préférentiel permettait d'accéder aux régions d'importance pour un échantillonnage pertinent et efficace. Dans le cas de la méthode des perturbations, comme dans de nombreuses autres méthodes, c'est le recouvrement entre les distributions qui contribue le plus pour une estimation correcte. L'umbrella sampling est une des méthodes d'échantillonnage préférentiel permettant de lier deux distributions se recouvrant mal. Cela passe par une distribution intermédiaire devant être suffisamment large pour inclure les deux distributions des systèmes de référence et cible, d'où la qualification imagée de 'umbrella'. Il s'agit alors d'échantillonner dans cette distribution intermédiaire recouvrant les deux distributions d'intérêts. De la sorte, on s'assure d'échantillonner la région de recouvrement de ces distributions. Comment faire pour forcer l'échantillonnage dans cette troisième distribution fictive ? Il faut biaiser l'échantillonnage avec une fonction ne respectant pas la distribution de Boltzmann. Cela pour forcer le code à explorer d'autres régions que celles favorisées par la distribution de Boltzmann. En temps normal, l'échantillonnage se fait en respectant la distribution de Boltzmann où la probabilité  $\wp$  d'avoir une configuration notée  $x$  d'énergie potentielle  $U$  est :

$$\wp(x) = \frac{\exp(-\beta U)}{\int \exp(-\beta U) dx} \quad (22.)$$

L'idée derrière l'échantillonnage préférentiel est d'utiliser une distribution biaisée et donc différente de celle de Boltzmann pour accéder à des régions difficile d'accès et obtenir une nouvelle distribution. Dans la théorie des perturbations, la variation d'énergie libre valait

$$\Delta F = -\frac{1}{\beta} \ln \langle \exp[-\beta \Delta U] \rangle_0 = -\frac{1}{\beta} \ln \frac{\int \exp(-\beta \Delta U) \exp(-\beta U_0) dx}{\int \exp(-\beta U_0) dx} \quad (23.)$$

En introduisant la fonction de biais  $\omega(x) = \exp[-\beta V(x)]$  avec  $V$  un potentiel défini par l'utilisateur,

$$\langle \exp[-\beta \Delta U] \rangle_0 = \frac{\int \exp(-\beta \Delta U) \omega^{-1}(x) \omega(x) \exp(-\beta U_0) dx}{\int \omega^{-1}(x) \omega(x) \exp(-\beta U_0) dx} \quad (24.)$$

En notant la nouvelle distribution de probabilité  $\wp'$ , qui permet l'échantillonnage hors de celle de Boltzmann,

$$\wp'(x) = \frac{\omega(x) \exp(-\beta U_0)}{\int \omega(x) \exp(-\beta U_0) dx} \quad (25.)$$

Cela permet de réécrire,

$$\langle \exp[-\beta \Delta U] \rangle_0 = \frac{\langle \omega^{-1}(x) \exp[-\beta \Delta U] \rangle_\omega}{\langle \omega^{-1}(x) \rangle_\omega} \quad (26.)$$

Avec  $\langle \dots \rangle_\omega$  dénotant la moyenne dans l'ensemble décrit par la distribution  $\wp'$ .

En remplaçant  $\omega$  par l'expression du biais, l'équation devient alors,

$$\langle \exp[-\beta \Delta U] \rangle_0 = \frac{\langle \exp(-\beta \Delta U + \beta V(x)) \rangle_\omega}{\langle \exp(\beta V(x)) \rangle_\omega} \quad (27.)$$

La fonction biais  $\omega$  choisie doit alors s'assurer de recouvrir les distribution  $P_0(\Delta U)$  et  $P_1(\Delta U)$ . Cela correspond au quatrième exemple de la figure 3.2 où une distribution intermédiaire permet de faire le lien entre les distributions recherchées.

Lorsque l'échantillonnage est biaisé, il faut s'attendre à l'obtention d'une distribution biaisée de même. Or, lors de l'estimation utilisant cette dernière distribution, le résultat sera aussi biaisé. Il est possible de lier la variation d'énergie libre non-biaisée issue de la distribution de Boltzmann et celle biaisée issue de l'umbrella sampling. Nous ne referons pas la démonstration ici qui peut être retrouvée dans le livre référence cité au début, nous présentons simplement le résultat. La variation d'énergie libre le long de la transformation guidée par le paramètre d'ordre  $\lambda$  est :

$$\Delta F(\lambda) = \Delta F'(\lambda) + [V(\lambda) - V(\lambda_0)] \quad (28.)$$

Avec  $F'$  la variation d'énergie libre obtenue dans la distribution biaisée et  $F$  la vraie énergie libre sans biais recherchée. Cette formule permet alors de retrouver une valeur non biaisée de la variation d'énergie libre sans passer par la distribution de Boltzmann.

3. Amélioration de l'efficacité avec une combinaison des transformations allant dans les deux directions

Une nouvelle optimisation permettant d'accélérer la convergence est d'effectuer la transformation dans les deux sens : celui du système de référence vers celui cible et celui cible vers la référence. Cela permet un gain d'information, et donc une accélération de la convergence.

Le problème est que passer de la référence à la cible ou de la cible à la référence ne sont pas des transformations équivalentes. Les distributions de probabilités  $P_0(\Delta U)$  et  $P_1(\Delta U)$  n'ont pas la même largeur. Une proposition est alors de considérer le milieu de la transformation. La transformation est étudiée dans le sens positif allant de 0 vers 1/2 et dans le sens négatif allant de 1 vers 1/2. Bien entendu, il est possible de prendre un autre point que celui du milieu pour l'étude, C. Bennett<sup>59</sup> a d'ailleurs étudié quel point prendre pour limiter l'erreur statistique.

La variation d'énergie libre prend alors en compte les deux transformations, ce qui revient à :

$$\Delta F = -\frac{1}{\beta} \ln \frac{\langle \exp(-\beta \Delta U/2) \rangle_0}{\langle \exp(\beta \Delta U/2) \rangle_1} \quad (29.)$$

Cette méthode s'appelle simple overlap sampling (SOS). Elle permet une meilleure estimation qu'une moyenne classique ne considérant qu'un seul sens (présentée plus haut).

Nous avons, dans cette partie présenté la méthode des perturbations pour accéder à la variation d'énergie libre entre deux systèmes, les limitations de cette méthode et des outils pour pallier à celles-ci.

## b. Distribution des probabilités et Intégration thermodynamique

Dans cette partie nous présentons brièvement les deux autres méthodes classiques pour les calculs d'énergie libre. Seule la théorie derrière chaque méthode sera évoquée.

### 1. Distribution des probabilités et histogrammes

Il est possible d'échantillonner un ensemble de configurations et de comptabiliser chaque passage par un certain intervalle d'énergie  $[U, U+\Delta U]$ . Cela conduit à l'obtention d'un histogramme qui peut être converti en distribution de probabilités. Si la grandeur échantillonnée est continue il faudra faire attention à la discrétisation choisie lors de la construction de l'histogramme pour assurer un temps de calcul raisonnable mais sans grosse perte d'information.

Supposons que le système de départ 0 se transforme dans le système cible 1 et que le paramètre d'ordre  $\lambda$  permette de suivre cette transformation. L'Hamiltonien dépend aussi du paramètre d'ordre de sorte à ce que  $H(\lambda = 0) = H_0$  soit l'énergie du système de référence et  $H(\lambda = 1) = H_1$  l'énergie du système cible. La distribution de probabilité pour  $\lambda_0$  est la suivante,

$$\wp_0 = \wp(\lambda_0) = \frac{\iint \exp[-\beta H(r^N, p^N)] \delta(\lambda - \lambda_0) dr^N dp^N}{\mathcal{N}} = \frac{\mathcal{Q}_0}{\mathcal{N}} \quad (30.)$$

Avec  $\mathcal{N}$  la constante de normalisation. En écrivant de la même façon  $\wp_1$ , il peut en être déduit l'expression de la variation d'énergie libre en fonction des distributions de probabilités.

$$\Delta F = -\frac{1}{\beta} \ln \frac{\wp_1}{\wp_0} \quad (31.)$$

En pratique, il s'agit de déterminer la distribution  $\wp(\lambda)$ , en général à l'aide d'histogrammes, d'accéder à  $\wp(\lambda = 0)$  et  $\wp(\lambda = 1)$  puis d'estimer le ratio  $\frac{\wp_1}{\wp_0}$  et donc de remonter à la variation d'énergie libre.

L'idée de cette méthode est qu'à l'aide des distributions et histogrammes générés il est possible d'accéder à des propriétés du système pour des conditions différentes que celles utilisées pour la simulation. Par exemple un calcul générant des distributions à la température  $T_0$  peut permettre

l'évaluation de la moyenne dans l'ensemble canonique de l'énergie potentielle pour toutes températures  $\langle U \rangle(T)$ .

Malgré la simplicité de cette méthode, en pratique il est rare qu'elle donne des résultats satisfaisants dû à l'échantillonnage. Il est nécessaire dans la plupart des cas de mettre en place des outils pour un meilleur échantillonnage pour obtenir une distribution de probabilités correcte avec cette méthode.

Pour revenir au cas d'un ajout/retrait de particule, il a été vu que le recouvrement entre les distributions de probabilités pour les ajouts et celle pour les retraits était nul. Le ratio des distributions de probabilités n'est donc pas pertinent et cette méthode ne peut être utilisée dans notre cas.

## 2. Intégration thermodynamique

La troisième méthode présentée est l'intégration thermodynamique. Au lieu de déterminer la variation d'énergie libre, c'est la dérivée de  $F$  en fonction d'un paramètre d'ordre  $\lambda$  qui est estimée. Le paramètre d'ordre  $\lambda$  permet de relier le système de référence au système cible en variant continument de 0 à 1. De même que précédemment l'Hamiltonien dépend de ce paramètre tel que  $H(\lambda = 0) = H_0$  et  $H(\lambda = 1) = H_1$ . Il est alors possible de définir  $H(\lambda) = (1 - \lambda)H_0 + \lambda H_1$ . L'énergie libre peut être définie avec la fonction partition canonique  $Q$  telle que :

$$F(N, V, T, \lambda) = -\frac{1}{\beta} \ln Q(N, V, T, \lambda) \quad (32.)$$

D'où

$$\Delta F = \int_0^1 \frac{\partial F}{\partial \lambda} d\lambda = -\frac{1}{\beta} \int_0^1 \frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial \lambda} d\lambda \quad (33.)$$

Ce qui permet de réécrire,

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda} = \frac{\int \frac{\partial H}{\partial \lambda} \exp(-\beta H) dx dp_x}{\int \exp(-\beta H) dx dp_x} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda \quad (34.)$$

Il s'agit d'échantillonner les configurations dans l'ensemble d'énergie  $H(\lambda)$ . Puis d'estimer la dérivée de l'Hamiltonien en fonction de  $\lambda$ . Pour obtenir la variation d'énergie libre  $\Delta F$  entre les deux systèmes il faut intégrer entre  $\lambda = 0$  et  $\lambda = 1$  l'estimation précédente.

$$\Delta F = \int_0^1 \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda d\lambda \quad (35.)$$

Cela revient à intégrer l'énergie libre de long d'un chemin de transformation infiniment lent. Le fait que la transformation soit infiniment lente assure la réversibilité de celle-ci. Le passage du système initial à final défini par le paramètre  $\lambda$  peut être réel ou non. La transformation est nommée transformation alchimique quand elle n'est pas réalisable dans la réalité, par exemple quand une particule change de nature (substitution d'un fer en chrome par exemple). Chaque configuration d'énergie  $H(\lambda)$  échantillonnée est considéré à l'équilibre thermodynamique.

En pratique, la transformation est découpée en différent intermédiaires  $\lambda$  reliant le chemin initial  $\lambda = 0$  à celui cible  $\lambda = 1$ . Un échantillonnage est fait pour chaque intermédiaire d'énergie  $H(\lambda)$  à l'équilibre, cela pour tous les  $\lambda \in [0,1]$ . La dérivée par rapport au paramètre d'ordre doit ensuite être évaluée. Puis vient l'estimation de la moyenne d'ensemble de la dérivée de  $H$  par rapport à  $\lambda$ , cela pour chaque intermédiaire. Ces points sont ensuite intégrés selon  $\lambda$  pour remonter jusqu'à la

variation d'énergie libre. Il est à noter qu'entre deux intermédiaires les configurations ne sont pas reliées entre elles.

Cette méthode est très simple d'application mais lourde en temps de calcul, surtout lorsqu'un grand nombre d'intermédiaires sont nécessaires. Elle nécessite d'être à l'équilibre à chaque intermédiaire. Cet équilibre peut être difficile à atteindre dans notre cas d'ajout d'une particule. De plus, l'évaluation d'une dérivée, ici la dérivée de l'Hamiltonien, peut s'avérer source d'erreur si le pas entre deux  $\lambda$  est choisi trop important.

Les trois méthodes principales ont été introduites, la méthode des perturbations, le calcul des distributions de probabilités à l'aide d'histogrammes et enfin l'intégration thermodynamique en passant par la détermination de dérivée de  $F$  en fonction d'un paramètre d'ordre.

Néanmoins, ces méthodes classiques même accompagnées d'outils d'amélioration de convergence ne suffisent pas toujours à décrire certaines transformations et aboutissent à de mauvaises estimations d'énergie libre. Des méthodes plus poussées se basant sur des transformations hors équilibre seront présentées dans la suite.

### 3. 1. 2 Méthodes hors équilibre

Précédemment, les méthodes permettaient le calcul de la variation d'énergie libre à l'équilibre, en passant par des états eux même à l'équilibre. La méthode des perturbations part d'un état de référence à l'équilibre, applique une perturbation pour arriver à l'état cible. La transformation se fait d'un coup sans relaxation des positions des atomes, et la variation d'énergie potentielle engendrée est calculée. La variation d'énergie libre était ensuite déterminée à partir des  $\Delta U$ . Cette méthode peut être qualifiée de changement infiniment rapide, 'infinitely fast-switching'.

De l'autre côté, la méthode d'intégration thermodynamique permet de suivre la transformation à l'équilibre le long d'un chemin paramétré par  $\lambda$ . La dérivée de l'énergie  $H$  par rapport à  $\lambda$  est calculée et la moyenne dans l'ensemble  $\lambda$  permet de remonter jusqu'à la dérivée de l'énergie libre. Une dernière étape d'intégration le long du chemin de transformation permet d'accéder à la variation d'énergie libre. Cette méthode peut être qualifiée de changement infiniment lent, 'infinitely slow-switching'.

Dans la suite nous abordons des méthodes hors équilibre. Cela veut dire des méthodes qui permettent d'accéder à la variation d'énergie libre à l'équilibre en passant par des états qui ne sont pas à l'équilibre.

#### a. La méthode du travail hors équilibre - NEW (Non-Equilibrium Work method)

##### 1. Théorie générale et équation de Jarzynski

Nous avons montré que la variation d'énergie libre le long du paramètre d'ordre était,

$$\Delta F = \int_0^1 \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda} d\lambda$$

Supposons que la transformation ne se fasse plus infiniment lentement mais dans une temps fini  $\tau$  et que le paramètre  $\lambda$  permette de guider cette transformation d'un état initial 0 à final 1 tel que  $\lambda(0) = 0$  à  $\lambda(\tau) = 1$ . Si l'Hamiltonien est considéré comme dépendant de  $\lambda$  alors il est aussi dépendant du temps. Il faut s'assurer que la fonction  $\lambda$  soit choisie telle que  $H$  soit une fonction continue de  $\lambda$ . Il est possible de réécrire l'équation du dessus comme,

$$\Delta F = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \int_0^{\tau} \left. \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=\lambda(t)} \dot{\lambda}(t) dt \quad (36.)$$

Le terme  $\dot{\lambda}$  correspond à la dérivée par rapport au temps de la fonction  $\lambda$ . Le terme de droite est le travail  $\mathcal{W}$  qu'il faut fournir au système pour aboutir à la transformation de  $\lambda_{t=0}$  à  $\lambda_{t=\tau}$ . Quand  $\tau \rightarrow \infty$  cela revient à dire que la transformation se fait infiniment lentement, elle tend à être réversible. C'est-à-dire que tous les intermédiaires considérés sont à l'équilibre. Ce cas limite nous place dans la méthode de l'intégration thermodynamique.

Lorsque  $\tau \rightarrow 0$ , la réaction se fait d'un coup. Le terme de droite devient alors la différence entre l'Hamiltonien à  $\lambda_{t=\tau}$  et à  $\lambda_{t=0}$  dans l'ensemble de référence 0, puisque les atomes ne bougent pas le système reste dans l'ensemble des configurations initiales. Cette définition correspond à la transformation infiniment rapide de la théorie des perturbations.



La méthode hors équilibre est en lien avec celles des perturbations et l'intégration thermodynamique. Ces deux dernières méthodes sont les cas limites de la méthode hors équilibre qui elle se fait sur une durée de temps finie. Elle est qualifiée de changement rapide 'fast-switching'.

Lorsque la transformation se fait dans un temps fini, la réversibilité s'éloigne. Puisque la transformation est irréversible il faut s'attendre à ce que la moyenne du travail soit supérieure à la vraie variation d'énergie libre.

$$\langle \mathcal{W}(\tau) \rangle \geq \Delta F \quad (37.)$$

L'égalité de cette équation se produit dans le cas limite d'une transformation réversible, c'est-à-dire à l'équilibre. Jarzynski démontre qu'il est possible de transformer cette inégalité en égalité, même hors équilibre, en passant par des exponentielles. Il montre donc qu'il est possible d'accéder à la variation d'énergie libre à l'aide d'une moyenne d'ensemble faisant intervenir le travail d'une transformation irréversible. Cette démonstration complète peut être retrouvée dans ses articles ou dans le livre de référence cité au début. Ici nous présenterons le résultat qui est l'équation de Jarzynski :

$$\exp(-\beta \Delta F) = \langle \exp(-\beta \mathcal{W}(\tau)) \rangle \quad (38.)$$

Avec  $\mathcal{W}(\tau)$  le travail permettant de relier les états  $\lambda(0) = 0$  et  $\lambda(\tau) = 1$  et  $\Delta F = F(1) - F(0)$  la variation d'énergie libre entre les états de référence et cible.

Cette équation permet de mettre en place la méthode NEW. En pratique, dans un premier temps, une configuration initiale à l'équilibre est échantillonnée dans l'ensemble de référence. Ensuite, la transformation du système de référence vers le système cible se fait à l'aide d'une dynamique de Langevin, de Newton ou d'un Monte Carlo de type Metropolis. Cette transformation est donc dite dynamique, elle laisse le temps aux atomes de bouger. L'état cible n'est pas nécessairement à l'équilibre. Au cours de cette transformation, le travail  $\mathcal{W}(\tau)$  à fournir est calculé. Cela est répété un grand nombre de fois pour permettre l'évaluation de la moyenne d'ensemble  $\langle \mathcal{W}(\tau) \rangle$  et pouvoir remonter à la variation d'énergie libre à l'aide de l'équation de Jarzynski.

## 2. Amélioration de la convergence

Une amélioration de cette méthode vient en calculant les transformations dans les deux sens du temps : le sens positif et négatif. Cela permet d'obtenir deux distributions de travaux, celle pour la transformation allant de 0 à  $\tau$  notée  $\mathcal{W}$  et celle allant de  $\tau$  vers 0 notée  $\underline{\mathcal{W}}$ . Nous avons déjà évoqué cette méthode dans une partie des méthodes à l'équilibre. Dans le cas de la méthode des travaux hors équilibre, c'est Crooks qui a dérivé les équations permettant cela.

Pour estimer la variation d'énergie libre une fois les distributions de travaux générées, plusieurs méthodes existent. Nous ne ferons que les citer ici : développement en série d'exponentielles, l'estimateur utilisant des cumulants ('cumulant expansion'), l'analyse des histogrammes, la méthode de Bennett 'bennett's optimal acceptance ratio estimator'.

En pratique, un calcul NEW se déroule de la façon suivante :

- Echantillonnage de configurations  $z$  à l'équilibre à  $\lambda(0) = 0$ , d'énergie  $H(z, \lambda = 0)$ .
- Transformation hors équilibre à l'aide d'une dynamique choisie pendant un temps  $\tau$  pour aboutir aux configurations à  $\lambda(\tau) = 1$ , d'énergie  $H(z, \lambda = 1)$ .
- Le long de ces chemins, les travaux  $\mathcal{W}(\tau)$  sont calculés.

- Une fois toutes ces configurations obtenues, il faut repartir dans l'autre sens pour générer la distribution des travaux dans le sens négatif du temps, notés  $\underline{\mathcal{W}}(\tau)$ .

- Deux distributions de travaux sont obtenues pour chaque direction du temps, positive  $\mathcal{W}(\tau)$  et négative  $\underline{\mathcal{W}}(\tau)$ . À l'aide d'une méthode d'estimation adaptée : par des histogrammes ou par un développement d'exponentielles etc, la variation d'énergie libre est retrouvée.

La méthode des travaux hors équilibre permet de relier théoriquement les méthodes FEP et TI. Certaines transitions ne peuvent se faire aisément sans passer par des états hors équilibre, d'où l'utilité de cette méthode. Néanmoins, même si l'équation de Jarzynski est toujours correcte, un mauvais échantillonnage du travail conduit à une mauvaise estimation de la variation d'énergie libre. La méthode des travaux hors équilibre peut s'avérer mauvaise lorsque la transformation s'éloigne trop de l'équilibre, c'est-à-dire s'éloigne de la réversibilité. Les travaux calculés s'éloignent alors de la valeur de la variation d'énergie libre recherchée. La dernière méthode présentée permet justement d'améliorer cela.

#### b. Les méthodes des chemins de transition

Lorsqu'une barrière énergétique très importante doit être franchie pour atteindre le système cible depuis le système de référence, les méthodes précédentes peuvent peiner à aboutir à un échantillonnage correct et donc une estimation correcte. Une dernière méthode a alors été développée : elle fait intervenir des chemins de transitions. Elle consiste à ne plus raisonner sur l'espace des configurations mais l'espace des chemins. Supposons que deux états stables ou métastables soient séparés d'une large barrière énergétique, cette méthode va échantillonner les chemins pour relier ces deux états et trouver ceux qui franchissent cette barrière. Comme précédemment, les chemins sont dits dynamiques, c'est-à-dire qu'ils évoluent selon une dynamique déterministe ou stochastique pour laisser le temps aux atomes de bouger et d'explorer l'espace des phases des chemins.

Cette méthode est celle développée pour nos calculs, elle sera présentée en détails dans une autre partie. Dans la suite, seules les grandes lignes de la méthode sont expliquées.

##### 1. Définition de l'ensemble des chemins

#### ***Qu'est-ce qu'un chemin ?***

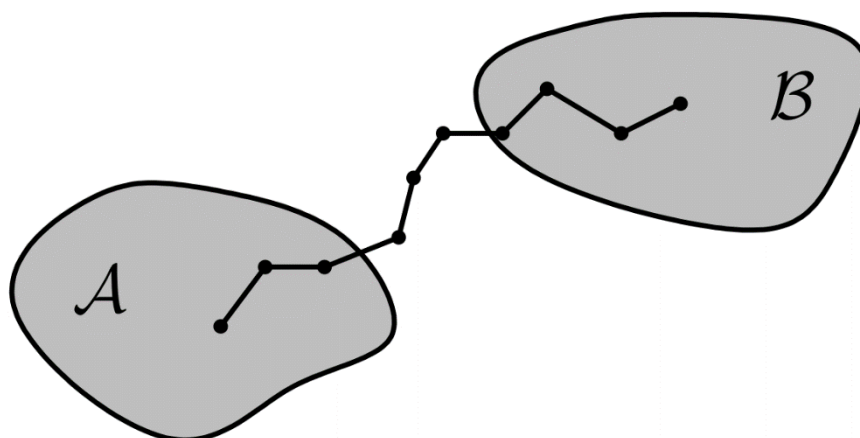


Figure 3.3 : Schéma d'un chemin reliant les ensembles A et B distincts.

Jusqu'ici l'échantillonnage se faisait sur les configurations. Pour tenter de pallier aux problèmes statistiques rencontrés lors de l'échantillonnage de certains événements rares mais ayant un poids important dans la distribution, l'idée est de raisonner sur des chemins. Un chemin est caractérisé par un point d'arrivée et un point de départ. Ces points de départ et d'arrivée appartiennent respectivement à des ensembles définis, généralement distincts, par exemple  $\mathcal{A}$  et  $\mathcal{B}$ . Les configurations de ces ensembles sont considérées stables ou métastables. Le chemin est défini comme l'ensemble des configurations de départ, d'arrivée et de toutes les configurations intermédiaires permettant de les relier.

Le chemin évolue dans le temps, il part de l'ensemble  $\mathcal{A}$  à  $t = 0$  et arrive dans l'ensemble  $\mathcal{B}$  à  $t = \tau$ . Pour évoluer d'un ensemble de configurations à l'autre au cours du temps, il faut définir un paramètre d'ordre  $\lambda$  qui est une fonction du temps  $t$ . Alors,  $\lambda(t = 0) = 0$  correspond à un état de l'ensemble  $\mathcal{A}$  et  $\lambda(t = \tau) = 1$  correspond à un état de l'ensemble  $\mathcal{B}$ . C'est l'évolution de ce paramètre qui permet la construction des intermédiaires du chemin.

### ***L'ensemble des chemins***

L'ensemble des chemins est défini lorsque que l'ensemble de départ et d'arrivée sont eux-mêmes définis. En effet, tous les chemins reliant les ensembles  $\mathcal{A}$  et  $\mathcal{B}$  dans un temps  $t = \tau$  avec un nombre donné d'intermédiaires correspond à l'ensemble des chemins  $\mathcal{Z}_{\mathcal{AB}}$ .

#### 2. Construction des chemins

L'état initial et l'état final sont stables (ou métastables) et définis. En partant de l'état initial, il s'agit de déterminer l'intermédiaire suivant dans le temps puis le suivant jusqu'à atteindre l'état final au temps  $\tau$ . Les chemins sont construits comme une chaîne de Markov. C'est-à-dire que la probabilité de générer l'intermédiaire suivant ne dépend que de l'état actuel et non de tous les états précédents. Cela peut être fait avec une des trois dynamiques citées dans la partie précédente (DM, MC ou Langevin).

Puisque les chemins sont construits à l'aide d'une méthode dynamique (c'est-à-dire que les atomes peuvent bouger et le système se relaxer) leur analyse à l'issue de l'échantillonnage peut permettre d'accéder au mécanisme réactionnel reliant les deux états.

#### 3. Comment échantillonner dans cet ensemble ?

### ***Principe général***

L'échantillonnage dans l'ensemble  $\mathcal{Z}_{\mathcal{AB}}$  est équivalent à celui dans un ensemble classique de configurations. Une première partie consiste à générer un chemin comme expliqué dans la partie juste au-dessus. Puis d'appliquer un test d'acceptation de type Metropolis basé sur un bilan détaillé permettant d'accepter ou non le chemin proposé. Il faut ensuite partir du nouveau chemin accepté pour en générer un nouveau. Un poids de Boltzmann est associé à chaque chemin qui constitue la distribution. Ce poids fait intervenir la probabilité de générer ledit chemin.

En pratique, puisqu'un test d'acceptation est utilisé (du type Metropolis par exemple) il faut avoir une référence de chemin pour pouvoir comparer si le nouveau chemin généré est accepté ou non. Un tout premier chemin doit donc être proposé au début. Même si celui-ci a un poids statistique très faible, ce n'est pas grave puisque l'échantillonnage basé sur un test d'acceptation qui suivra permettra de retrouver rapidement des chemins plus probables. Le chemin suivant est toujours généré en partant du dernier accepté.

### ***Compromis entre exploration de l'ensemble et convergence***

Il faut réfléchir à comment générer le nouveau chemin en partant de l'ancien correctement. En effet, cette étape est décisive pour un échantillonnage pertinent dans un temps de calcul raisonnable. Il faut s'assurer d'explorer différents chemins dans tout l'ensemble et donc faire en sorte que le chemin généré à partir du précédent soit suffisamment différent. De la sorte l'ensemble est correctement échantillonné et l'estimation de  $\Delta F$  est meilleure.

À la fois il faut s'assurer de garder un taux d'acceptation raisonnable et donc que le chemin généré ne soit pas trop éloigné du précédent. Pour accepter le nouveau chemin proposé, un test d'acceptation comparant le travail du chemin à celui précédemment accepté est effectué. Plus deux chemins sont différents, moins ils auront des travaux équivalents et donc moins la probabilité d'acceptation est élevée. Or, un petit taux d'acceptation entraîne une convergence lente. Il est donc nécessaire que l'écart entre les deux chemins ne soit pas trop important.

Il faut faire un compromis entre taux d'acceptation suffisamment élevé pour accélérer la convergence et l'échantillonnage de chemins suffisamment différents les uns des autres pour assurer un échantillonnage pertinent et représentatif de l'ensemble.

### ***Echantillonnage des chemins hors équilibre et estimation***

Il est possible de généraliser l'équation de Jarzynski et de l'appliquer à l'ensemble des chemins. Il a été montré que cette équation est toujours exacte même dans le cas d'une statistique des chemins. C'est-à-dire que les travaux  $\mathcal{W}$  associés aux chemins peuvent être échantillonnés dans l'ensemble des chemins. Et donc que nos chemins générés peuvent dévier de l'équilibre. L'estimation de la variation d'énergie libre dans cet ensemble étendu sont les mêmes que pour la méthode NEW.

### ***En pratique***

Initialisation

- Génération d'un premier chemin, même peu favorable, servant de référence.

Boucle

- Générer un nouveau point de départ pour le nouveau chemin en partant du dernier accepté.
- Construire le nouveau chemin sur un temps  $\tau$  en faisant évoluer  $\lambda$  à l'aide d'une dynamique de Newton ou Langevin ou Monte Carlo.
- Calculer  $\mathcal{W}$  le long de ce chemin.
- Test d'acceptation utilisant le travail  $\mathcal{W}$  du nouveau chemin et du dernier accepté permettant d'accepter ou de refuser le nouveau chemin.

Fin

- Obtention d'une distribution de travaux et estimation de la variation d'énergie libre.

En conclusion nous avons vu un ensemble de méthodes permettant de calculer la variation d'énergie libre entre deux systèmes. Cette variation permet de remonter à de nombreuses informations thermodynamiques sur les phases du système étudié. Le tableau 3.1 ci-dessous résume l'ensemble des méthodes évoquées. Il y a deux types de grandes méthodes, celles à l'équilibre et celles hors équilibre. Pour chacune, l'équation permettant l'accès à la variation d'énergie libre a été rappelée. De même que la grandeur à échantillonner et la méthode d'estimation. Nous avons aussi vu des outils pour améliorer l'échantillonnage comme l'introduction d'un biais pour former un échantillonnage préférentiel. Ou encore comment améliorer la convergence du calcul en introduisant un calcul dans la direction

opposée du temps. Tous ces outils peuvent être utiles pour toutes les méthodes. De nombreuses limitations existent encore pour les méthodes de calcul d'énergie libre et beaucoup de recherches sont en cours pour apporter des solutions et améliorations.

Dans la partie suivante nous appliquerons la méthode des chemins hors équilibre à un cas concret : l'étude du diagramme de phase  $\text{UO}_{2+x}$ .

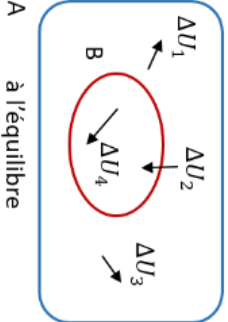
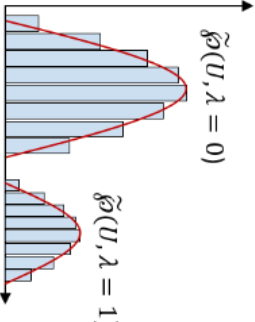
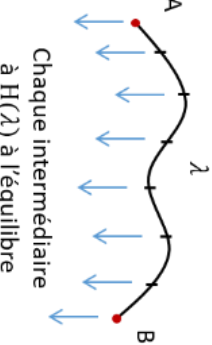
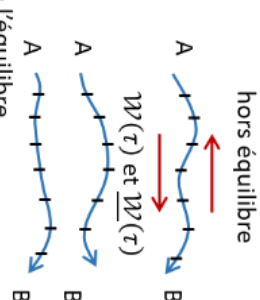
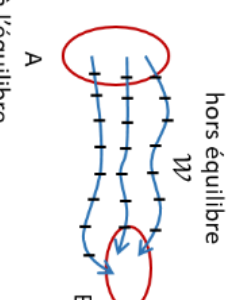
Méthodes à l'équilibre			Méthodes hors équilibre	
Théorie des perturbations – FEP	Distributions de probabilités	Intégration thermodynamique - TI	Travaux hors équilibre - NEW	Echantillonnage des chemins hors équilibre
 <p>A à l'équilibre</p>		 <p>Chaque intermédiaire à <math>H(\lambda)</math> à l'équilibre</p>		
$\Delta F = -\frac{1}{\beta} \ln \langle \exp[-\beta \Delta U] \rangle_0$	$\Delta F = -\frac{1}{\beta} \ln \frac{\rho_1}{\rho_0}$	$\Delta F = \int_0^1 \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda} d\lambda$	$\text{Jarzynski} \quad \exp(-\beta \Delta F) = \langle \exp(-\beta \mathcal{W}) \rangle$	
Echantillonnage de $\Delta U$ dans l'ensemble des configurations initiales	Echantillonnage des distributions de probabilités $\rho(U, \lambda)$ à $\lambda = 0$ et 1	Echantillonnage des configurations d'énergie $H(\lambda)$ à l'équilibre avec $\lambda \in [0, 1]$		
Estimation par un développement en série	Estimation à l'aide d'histogrammes	Estimation en intégrant la moyenne de la dérivée	Echantillonnage des configurations initiales puis calcul des travaux hors équilibre	Echantillonnage des chemins hors équilibre et donc du travail associé

Tableau 3.5 : Tableau récapitulatif de l'ensemble des méthodes présentées dans cette partie.

### 3. 2. La méthode Monte-Carlo des Chemins (MCC)

#### INTRODUCTION

Comme nous l'avons vu précédemment, le diagramme des phases de  $\text{UO}_{2+x}$  présente un domaine biphasé à basse température composé de  $\text{UO}_2$  et  $\text{U}_4\text{O}_9$ ; et d'un domaine monophasé aux hautes températures constitué de  $\text{UO}_{2+x}$ . La transition de phase mise en jeu entre ces deux domaines et l'exploration du domaine monophasé  $\text{UO}_{2+x}$  aux hautes températures restent largement inexplorés.

Une première étude a montré qu'un algorithme Monte Carlo Grand Canonique (MCGC) classique, c'est-à-dire un ajout ou retrait d'un coup, ne peut converger dans un temps de calcul raisonnable<sup>37</sup>. Dans sa thèse, A. Soulié étudie deux mouvements : une insertion d'un atome d'oxygène d'un côté et une désinsertion de l'autre. Ces deux mouvements sont considérés comme allant dans des sens opposés du temps, une direction positive et une direction négative. En effet, dans le cas d'un système parfaitement réversible, insérer un atome et le désinsérer sont des actions équivalentes. Le travail fourni pour ajouter ou retirer cet atome devrait être le même, à l'exception du signe qui change. Malheureusement, dans les calculs MCGC les distributions d'énergie nécessaire à l'insertion et la désinsertion de l'atome d'oxygène sont espacées de plus de 10eV. Les distributions sont centrées autour -8.4eV pour la désinsertion et 2.2eV pour l'insertion. Le recouvrement entre ces deux distributions est nul. L'échantillonnage des travaux ne sera donc pas pertinent et l'estimation du potentiel chimique d'autant plus. La convergence du système vers l'équilibre devient infiniment lente. Il est donc nécessaire de développer un nouvel algorithme qui permette d'augmenter ce recouvrement en rapprochant les deux distributions et retrouver la variation d'énergie libre d'intérêt dans un temps de calcul raisonnable. L'idée principale est d'insérer ou désinsérer progressivement l'atome d'oxygène pour laisser le temps à la structure de se relaxer. La méthode implémentée et expliquée dans la suite a été développée par Manuel Athènes et Gilles Adjanor<sup>60,61</sup>. Elle est appliquée à l'étude du matériau  $\text{UO}_{2+x}$  entre les stœchiométries 2 et 2.234, dans le but d'explorer les phases mises en jeu. C'est-à-dire que la variation d'énergie libre, ou le potentiel chimique est recherché pour différentes concentration en oxygène. En insérant et désinsérant des atomes d'oxygène, la concentration varie et permet de calculer la variation d'énergie libre, ou potentiel chimique, le long de ces stœchiométries. Comme nous l'avons expliqué précédemment, la méthode utilisée est une méthode hors équilibre se basant sur une statistique des chemins. Nous expliquerons dans la suite son application directe à notre système  $\text{UO}_{2+x}$  et les outils supplémentaires mis en place pour améliorer l'estimation de la variation d'énergie libre.

#### 3. 2. 1. La méthode Monte Carlo générale

##### a. Rappels sur l'équation de Jarzynski

Il a été vu que l'équation de Jarzynski<sup>62</sup> permettait d'accéder à la variation d'énergie libre  $\Delta F = F_{\text{cible}} - F_{\text{référence}}$ ,

$$e^{-\beta\Delta F} = \langle e^{-\beta\tilde{\mathcal{W}}} \rangle_0 \quad (39.)$$

Les crochets  $\langle \dots \rangle_0$  correspondent à la moyenne d'ensemble de la grandeur à l'intérieur, ici  $e^{-\beta\tilde{\mathcal{W}}}$ . Une moyenne signifie qu'un grand nombre de valeur doit être généré. Le travail effectif  $\tilde{\mathcal{W}}$  est le travail

provenant de l'extérieur qu'il faut fournir au système pour qu'il puisse transformer le système de référence en système cible. En prenant l'exemple d'un ajout ou retrait d'un atome d'oxygène, le travail effectif correspond à l'énergie à fournir au système pour qu'il puisse ajouter ou retirer cet atome excédentaire. Il est important de noter que les travaux générés doivent avoir une pertinence pour avoir un poids dans la moyenne d'ensemble, cela est assuré par un test de type Metropolis qui sera discuté dans la suite.

L'équation de Jarzynski montre qu'en échantillonnant la grandeur  $\tilde{W}$ , c'est-à-dire en générant un large nombre de cette grandeur en s'assurant de leur pertinence, il est possible de remonter à la variation d'énergie libre  $\Delta F$ . L'avantage de cette méthode est de pouvoir déterminer l'énergie libre d'un système sans devoir atteindre l'équilibre thermodynamique durant la transition. Le désavantage est qu'une perte de précision est liée à la surévaluation du travail effectif dans le cas d'une transformation irréversible. L'idée à retenir est qu'en échantillonnant une grandeur adaptée, ici le travail effectif, il est possible d'obtenir des informations sur la variation de l'énergie libre  $F$  et donc le potentiel chimique  $\mu$ . C'est en suivant cette idée que la méthode de Monte Carlo des chemins (MCC) proposée ci-dessous a été développée.

b. Quels  $\tilde{W}$  échantillonner ?



La transformation suivie est celle de l'ajout ou du retrait d'un atome d'oxygène. Le travail effectif  $\tilde{W}$  est l'énergie à fournir pour passer de l'un à l'autre. Deux systèmes d' $UO_{2+x}$  sont considérés : un système à  $N$  atomes et un système à  $N+1$  atomes. Ces deux derniers sont identiques et seule la  $N+1^{\text{ème}}$  particule, un atome d'oxygène, les différencie. Le processus hors équilibre permettant de passer du système  $N$  à  $N+1$  (ou du système  $N+1$  à  $N$ ) est appelé **chemin**. Cette transformation permet d'ajouter (ou retirer) le  $N+1^{\text{ème}}$  atome d'oxygène. Il a été vu que l'insertion brute du  $N+1^{\text{ème}}$  atome dans  $UO_{2+x}$  en Monte Carlo rendait la convergence excessivement lente. Ici, le but est donc d'insérer ou désinsérer progressivement l'atome d'oxygène excédentaire pour pallier au problème.

La grandeur d'intérêt est le travail effectif  $\tilde{W}$  qu'il faut fournir pour passer du système  $N$  à  $N+1$  particules (ou du système  $N+1$  à  $N$  particules). Ce sont donc les travaux effectifs  $\tilde{W}$  le long d'un **chemin** qui sont échantillonnés.

La question est comment construire ces chemins ?

c. Construction d'un chemin et sa statistique.

*Qu'est-ce qu'un chemin ?*

Comme précisé précédemment, l'insertion/désinsertion se fait progressivement. Ceci revient à paramétrer l'insertion grâce au paramètre d'ordre  $\lambda \in [0,1]$ . Si l'insertion se fait en  $M+1$  étapes, alors  $\lambda \in \{0, \frac{1}{M}, \frac{2}{M}, \dots, \frac{M-1}{M}, 1\}$ . C'est-à-dire que le système à  $N$  atomes évolue jusqu'au système à  $N+1$  atomes (ou inversement du système  $N+1$  à  $N$ ) en  $M+1$  étapes, ou encore avec un pas d'insertion de  $\frac{1}{M}$ . Seuls les états initial et final ont une réalité physique, ils ont un nombre défini d'atomes d'oxygène,  $N$  ou  $N+1$ . Les configurations intermédiaires du chemin ont une particule 'fantôme', la  $N+1^{\text{ème}}$ . Celle-ci interagit plus ou moins avec les autres particules selon le paramètre  $\lambda$ , plus il est faible moins la



particule interagit. La considération de l'ensemble des configurations à N particules, celui à N+1 particules et de tous les ensembles des configurations intermédiaires paramétrés par  $\lambda$  permet d'aboutir à l'ensemble étendu des configurations  $Z_\lambda$ ,  $\lambda \in [0,1]$ . Cet ensemble étendu contient tous les ensembles de configurations de tous ces systèmes.

Soit  $S_\lambda$  une configuration d' $\text{UO}_{2+x}$  de l'ensemble étendu des configurations  $Z_\lambda$ . Son énergie paramétrée est  $H(\lambda) = E_c + U(\lambda)$  où  $E_c$  correspond à l'énergie cinétique et  $U(\lambda)$  à l'énergie potentielle paramétrée par  $\lambda$ . Son poids de Boltzmann est,

$$\mathcal{N}_\lambda(S) = (1/h^{3N} N!) e^{-\beta \mathcal{H}(S, \lambda)} \quad (40.)$$

Dans l'ensemble étendu des configuration  $Z_\lambda$ , deux sont d'intérêt particulier  $Z_0$  et  $Z_1$ . L'ensemble des configurations à N atomes est noté  $Z_0$  et  $S_i$  désigne une configuration de cet ensemble. De même, l'ensemble des configurations à N+1 atomes est  $Z_1$ , où  $S_j$  sont les configurations parcourant cet ensemble. Les ensembles de configurations  $Z_0$  et  $Z_1$  et les poids de Boltzmann associés à chaque configurations  $\mathcal{N}_0(S_i)$  et  $\mathcal{N}_1(S_j)$  permettent de définir une statistique sur les configurations. Il s'agit ensuite de construire une statistique équivalente mais pour les chemins. C'est-à-dire qu'il faut définir un ensemble des chemins et avoir un équivalent d'un poids de Boltzmann pour chaque chemin de cet ensemble.

Un chemin est constitué d'un ensemble de M+1 configurations  $\{S_i, S_{\lambda=\frac{1}{M}}, \dots, S_{\lambda=\frac{M-1}{M}}, S_j\}$  où chaque configuration intermédiaire  $S_\lambda$  appartient à l'ensemble des configurations  $Z_\lambda$  correspondant.

Un chemin peut être défini dans le sens positif du temps 'direction +', qui correspond à une insertion du N+1<sup>ème</sup> atome d'oxygène. Soit de N vers N+1. Ou dans le sens négatif du temps 'direction -', qui correspond à une désinsertion du N+1<sup>ème</sup> atome d'oxygène, donc de N+1 à N. Le chemin appelé  $\mathcal{P}_i^j$  permet de passer de la configuration  $S_i$  à  $S_j$  ou dans l'autre sens de  $S_j$  à  $S_i$ .

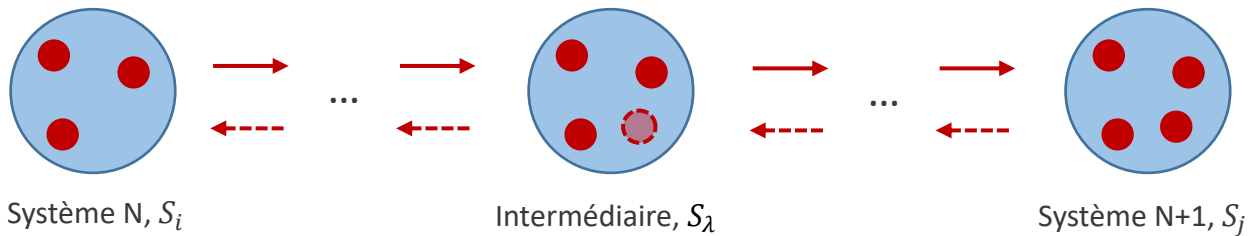


Figure 3.4 : Schéma d'un chemin lors de l'addition ou la déletion d'un atome d'oxygène.

#### Comment définir une statistique des chemins ?

Similairement à l'ensemble étendu des configurations  $Z_\lambda$ , il est possible de construire l'ensemble des chemins  $\tilde{Z}$ . Deux ensembles de chemins sont d'intérêt ici :  $\tilde{Z}_+$  et  $\tilde{Z}_-$ . Le premier ensemble est constitué tous les chemins  $\mathcal{P}_i^j$  allant dans la direction positive du temps, donc allant de  $S_i$  à  $S_j$ . Le second correspond à l'ensemble des chemins  $\mathcal{P}_i^j$  allant dans la direction négative du temps, donc de  $S_j$  à  $S_i$ . Nous avons pu définir l'ensemble des chemins, il s'agit maintenant de définir un poids de Boltzmann pour chaque pour obtenir une statistique des chemins.

On appelle  $P_{cond}^+(\mathcal{P}_i^j)$  la probabilité conditionnelle que le chemin  $\mathcal{P}_i^j$  aboutisse à la configuration  $S_j$  sachant que la configuration de départ est  $S_i$ . De la même façon  $P_{cond}^-(\mathcal{P}_i^j)$  est la probabilité conditionnelle que le chemin  $\mathcal{P}_i^j$  aboutisse à la configuration  $S_i$  sachant que la configuration de départ est  $S_j$ , soit dans le sens oppose que le précédent.

Les flux de probabilités (non-normalisées)  $\mathcal{K}$  peuvent être définis pour les chemins  $\mathcal{P}_i^j$  des ensembles  $\tilde{\mathcal{Z}}_+$  et  $\tilde{\mathcal{Z}}_-$ :

$$\mathcal{K}_+(\mathcal{P}_i^j) = \mathcal{N}_0(S_i)P_{cond}^+(\mathcal{P}_i^j) \quad (41.)$$

$$\mathcal{K}_-(\mathcal{P}_i^j) = \mathcal{N}_1(S_j)P_{cond}^-(\mathcal{P}_i^j) \quad (42.)$$

Le terme  $\mathcal{K}_+(\mathcal{P}_i^j)$  correspond au flux de probabilité qu'un chemin aille de la configuration  $S_i$  vers  $S_j$  dans le sens positif du temps. C'est à dire le produit entre la probabilité de se trouver dans l'état  $S_i$ ,  $\mathcal{N}_0(S_i)$ , multiplié par la probabilité d'arriver dans l'état  $S_j$  sachant le point de départ  $S_i$ ,  $P_{cond}^+(\mathcal{P}_i^j)$ . Plus simplement, ces flux de probabilités représentent le poids de Boltzmann d'un chemin. Finalement, nous avons pu définir une statistique sur des chemins : les ensembles de chemins sont  $\tilde{\mathcal{Z}}_+$  et  $\tilde{\mathcal{Z}}_-$  et les poids de Boltzmann associés à chaque chemin sont  $\mathcal{K}_+(\mathcal{P}_i^j)$  et  $\mathcal{K}_-(\mathcal{P}_i^j)$ .

Les fonctions de partitions  $\tilde{\mathcal{Z}}_+$  et  $\tilde{\mathcal{Z}}_-$  associées aux ensembles de chemins  $\tilde{\mathcal{Z}}_+$  et  $\tilde{\mathcal{Z}}_-$  se retrouvent être identiques aux fonctions de partitions  $Z_0$  et  $Z_1$  des ensembles de configurations  $\mathcal{Z}_0$  et  $\mathcal{Z}_1$ . En effet,

$$\tilde{\mathcal{Z}}_+ = \int_{\mathcal{P}_i^j \in \Omega} \mathcal{K}_+(\mathcal{P}_i^j) d\mathcal{P}_i^j = \int_{\mathcal{P}_i^j \in \Omega} \mathcal{N}_0(S_i)P_{cond}^+(\mathcal{P}_i^j) d\mathcal{P}_i^j = \int_{S_i \in \mathcal{Z}_0} \mathcal{N}_0(S_i) = Z_0 \quad (43.)$$

car  $\int_{\mathcal{P}_i^j \in \Omega} P_{cond}^+(\mathcal{P}_i^j) d\mathcal{P}_i^j = 1$  et  $\Omega$  correspond à l'espace des chemins. Le même raisonnement pouvant être appliqué pour  $\tilde{\mathcal{Z}}_- = Z_1$ . Un résultat basique de physique statistique est  $\exp[-\beta\Delta F] = \frac{Z_1}{Z_0}$ .

Il suit que, dans le cas de la statistique basée sur les chemins :  $\exp[-\beta\Delta F] = \frac{\tilde{\mathcal{Z}}_-}{\tilde{\mathcal{Z}}_+}$ .

Il a été vu qu'un chemin  $\mathcal{P}_i^j$  est construit à partir de  $M+1$  configurations intermédiaires. Ce chemin peut être généré dans le sens positif du temps, c'est-à-dire lors d'un ajout. À chaque chemin est associé un travail effectif  $\tilde{\mathcal{W}}_+$ . Un échantillonnage des travaux effectifs issu de l'ensemble des chemins  $\tilde{\mathcal{Z}}_+$  peut donc être obtenu. De façon équivalente, le chemin peut être généré dans le sens négatif du temps, soit un retrait de l'oxygène. L'échantillonnage de l'ensemble  $\tilde{\mathcal{Z}}_-$  permettant d'accéder à la distribution des  $\tilde{\mathcal{W}}_-$ . C'est le recouvrement de ces deux distributions qui est d'intérêt pour pouvoir calculer le potentiel chimique. Il arrive néanmoins que ces deux distributions soient très éloignées l'une de l'autre. Pour améliorer la convergence il faudrait cibler spécifiquement d'échantillonner les parties qui se recouvrent. Cela est possible en échantillonnant dans une nouvelle distribution.

#### d. Umbrella sampling

Pour permettre d'améliorer le recouvrement et donc la convergence numérique, il est intéressant de construire un nouvel ensemble de chemin  $\tilde{\mathcal{Z}}_{\pm}$ . Le flux de probabilité de cet ensemble est défini tel que :

$$\mathcal{K}_{\pm}(\mathcal{P}_i^j) = \sqrt{\mathcal{K}_+(\mathcal{P}_i^j) \mathcal{K}_-(\mathcal{P}_i^j)} \quad (44.)$$

La fonction partition de cet ensemble est :

$$\tilde{\mathcal{Z}}_{\pm} = \int_{\mathcal{P}_i^j \in \Omega} \mathcal{K}_{\pm}(\mathcal{P}_i^j) d\mathcal{P}_i^j \quad (45.)$$

En échantillonnant dans l'ensemble  $\tilde{\mathcal{Z}}_{\pm}$ , les  $\tilde{\mathcal{W}}_{\pm}$  plus proches de la zone de recouvrement des distributions des ajouts et des retraits sont ciblés. Ce qui permet in fine d'améliorer la convergence et donc le temps de calcul.

L'ensemble  $\tilde{\mathcal{Z}}_{\pm}$ , n'ayant pas de réalité, physique ne servira que d'intermédiaire pour atteindre plus rapidement à la convergence. Effectivement, il est possible d'exprimer,

$$\exp[-\beta\Delta F] = \frac{\tilde{Z}_{-}}{\tilde{Z}_{+}} = \frac{\tilde{Z}_{-}/\tilde{Z}_{\pm}}{\tilde{Z}_{+}/\tilde{Z}_{\pm}} = \frac{\langle \mathcal{K}_{-}(\mathcal{P}_i^j) / \mathcal{K}_{\pm}(\mathcal{P}_i^j) \rangle_{\pm}}{\langle \mathcal{K}_{+}(\mathcal{P}_i^j) / \mathcal{K}_{\pm}(\mathcal{P}_i^j) \rangle_{\pm}} \quad (46.)$$

Ce qui revient en remplaçant par les formules précédentes à,

$$\exp[-\beta\Delta F] = \frac{\langle \exp(-\frac{\beta}{2}\tilde{\mathcal{W}}^{i \rightarrow j}) \rangle_{\pm}}{\langle \exp(+\frac{\beta}{2}\tilde{\mathcal{W}}^{i \rightarrow j}) \rangle_{\pm}} \quad (47.)$$

où les crochets  $\langle \dots \rangle_{\pm}$  correspondent à la moyenne dans l'ensemble des chemins  $\tilde{\mathcal{Z}}_{\pm}$ . Cette dernière expression est celle qui nous permettra d'accéder au potentiel chimique. Cette amélioration a été vu dans la partie bibliographique sous le nom de 'umbrella sampling'.

### Conclusion

Dans cette partie, **les grandes lignes de la méthode Monte Carlo** sont présentées. Un chemin est défini à partir de configurations de l'ensemble étendu des configurations  $\mathcal{Z}_{\lambda}$ . Puis, une statistique basée sur ces chemins est construite. À partir des ensembles de chemins définis  $\tilde{\mathcal{Z}}_{+}$  et  $\tilde{\mathcal{Z}}_{-}$ , un nouvel ensemble de chemins est formé  $\tilde{\mathcal{Z}}_{\pm}$ . Ce dernier n'a pas de réalité physique mais permet d'améliorer la convergence. En échantillonnant cet ensemble et en calculant le travail effectif  $\tilde{\mathcal{W}}^{i \rightarrow j}$  de chacun des chemins échantillonnés, le potentiel chimique peut être estimé.

On verra dans la suite comment générer les chemins et **échantillonner** leurs travaux effectifs dans l'ensemble  $\tilde{\mathcal{Z}}_{\pm}$  à l'aide d'une dynamique de Langevin.

Puis, une fois les travaux effectifs échantillonnés, comment **estimer** le potentiel chimique. Dans le but de minimiser la variance de ces estimateurs, des méthodes de **conditionnement** seront employées.

Dans un dernier temps, seront évoqués des outils supplémentaires pour **améliorer la convergence** de notre système : à savoir, la mise en place d'un biais ou encore une méthode de multi-propositions.

### 3. 2. 2. Construction du programme – Echantillonnage

Dans la suite est exposé comment, dans la pratique, les travaux effectifs des chemins sont échantillonnés. Il s'agit dans un premier temps de générer des chemins selon un processus stochastique, grâce à une dynamique de Langevin. Puis, de calculer le travail le long de ce chemin. Et finalement, d'accepter ou non ce chemin.

#### a. Choix aléatoire de l'atome à ajouter ou retirer

Le programme démarre d'une configuration d' $\text{UO}_{2+x}$  à  $N$  atomes équilibrée à une température initiale. Le système contenant  $N+1$  atomes est construit en partant du système  $N$  en ajoutant un atome d'oxygène à un emplacement aléatoire. Les deux configurations sont donc identiques à l'exception de l'atome supplémentaire. Après un calcul des forces sur chaque système, deux jeux de forces sont obtenus  $F_N$  et  $F_{N+1}$ . Un mélange de ces forces est ensuite effectué et attribué à chaque atome des systèmes  $N$  et  $N+1$ . Les forces s'appliquant sur les atomes des deux systèmes sont donc égales et paramétrées grâce au paramètre  $\lambda$ ,  $F_\lambda = (1 - \lambda)F_N + \lambda F_{N+1}$ . Lors de l'ajout d'un atome d'oxygène,  $\lambda$  débute à 0 pour aller jusqu'à 1.

Dans le cas d'un retrait, un atome d'oxygène parmi ceux du système  $N+1$  est tiré au hasard. Le système  $N$  est alors construit en partant du système  $N+1$  et en retirant uniquement l'atome tiré aléatoirement. Dans cette situation le paramètre  $\lambda$  évolue de 1 à 0. Il sera vu dans la partie 3.2.4 qu'il est possible de mettre en place un biais pour retirer préférentiellement certains atomes d'oxygène spécifiques.

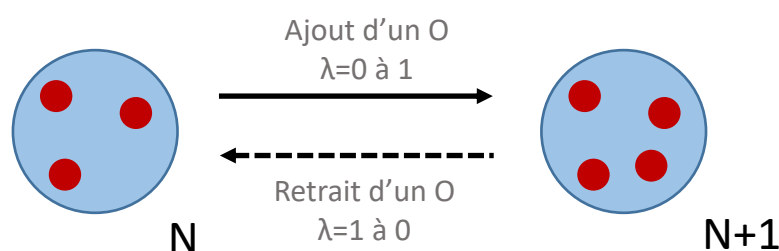


Figure 3.5 : Schéma d'un chemin allant dans le sens positif ou négatif du temps.

Que le chemin soit dans le sens positif ou négatif du temps, nos systèmes de départ et d'arrivée sont définis, ce qui est la première étape du code. Il s'agit ensuite de générer un chemin permettant de relier l'un à l'autre. L'ajout ou le retrait progressif est régi par une dynamique de Langevin.

#### b. Dynamique de Langevin

Pour générer les chemins selon un processus stochastique une dynamique de Langevin est choisie. Cette méthode est d'intérêt parce qu'elle permet de laisser le système évoluer au fur et à mesure de l'ajout/retrait. De la sorte, l'atome supplémentaire a le temps de rejoindre une position plus favorable, de même que les atomes autour de l'oxygène ajouté/retraité peuvent bouger.

En employant une transformation de Legendre sur le Lagrangien défini par Andersen<sup>63</sup> en NVT, l'Hamiltonien est obtenu. Il correspond à la somme de l'énergie cinétique du système et de l'énergie potentielle paramétrée par  $\lambda$ . À partir de celui-ci, les équations de Langevin sont définies :

$$\begin{cases} \dot{r}(t) = \frac{p(t)}{m} \\ \dot{p}(t) = f(t) - \frac{\gamma p(t)}{m} + \xi(t) \end{cases} \quad (48.)$$

Avec  $r(t)$  la position,  $p(t)$  la quantité de mouvement et  $f(t)$  la force interatomique à l'instant  $t$ . La grandeur  $\gamma$  correspond à la friction et  $\xi$  au bruit. Ces deux derniers termes peuvent être rassemblés pour former :  $l(t) = -\frac{\gamma p(t)}{m} + \xi(t)$  appelée force de Langevin. Ce terme correspond à la partie stochastique des équations de Langevin et  $f(t)$  à la partie déterministe classique. En intégrant la force de Langevin  $l(t)$  le long du chemin, la chaleur effective  $\tilde{Q}^{i \rightarrow j}$  générée par la transformation est obtenue. En d'autres mots, la partie stochastique de l'équation permet de traduire l'énergie fournie au système par le thermostat. Il est ensuite possible de remonter jusqu'au travail effectif qui est égal à la différence d'énergie entre les configurations d'arrivée et de départ moins la chaleur effective :  $\tilde{\mathcal{W}}^{i \rightarrow j} = \mathcal{H}^j - \mathcal{H}^i - \tilde{Q}^{i \rightarrow j}$ .

Pour intégrer les équations de Langevin le long du chemin, il est nécessaire de passer par une discrétisation. Cela peut se faire grâce à l'opérateur d'évolution de Liouville qui permet d'exprimer les solutions des équations de Langevin. Dans la suite, nous présentons uniquement brièvement les étapes de cette discrétisation. Pour une démonstration complète, se référer à l'article de G. Adjanor et M. Athènes<sup>60</sup> ou encore l'HDR de M. Athènes<sup>61</sup>.

L'opérateur total d'évolution  $\mathcal{L}^{tot}$  peut être écrit comme la somme des opérateurs d'évolution associés à l'énergie cinétique  $\mathcal{L}^K$ , l'énergie potentielle  $\mathcal{L}^U$ , la force de Langevin  $\mathcal{L}^{div}$  et à la variable  $\lambda$   $\mathcal{L}^\lambda$ .

$$\mathcal{L}^{tot} = \mathcal{L}^\lambda + \mathcal{L}^K + \mathcal{L}^U + \mathcal{L}^{div} \quad (49.)$$

L'utilisation de la formule de Trotter-Strang permet de factoriser l'opérateur évolution pour donner la discrétisation suivante :

$$\exp\left(\int_0^\tau \mathcal{L}^{tot} dt\right) = \exp(\mathcal{L}_{\tau/2}^{div}) \exp(\mathcal{L}_{\tau/2}^U) \exp\left(\int_0^\tau [\mathcal{L}^\lambda + \mathcal{L}^K] dt\right) \exp(\mathcal{L}_{\tau/2}^U) \exp(\mathcal{L}_{\tau/2}^{div}) \quad (50.)$$

Grâce au processus d'Ornstein-Uhlenbeck une solution analytique exacte est obtenue pour l'opérateur lié à la force de Langevin  $\exp(\mathcal{L}_{\tau/2}^{div})$ ,

$$\exp(\mathcal{L}_{\tau/2}^{div}) = \exp\left(i\mathcal{L}^{div} \frac{\tau}{2} p\right) = p' \quad (51.)$$

$$p' = p \exp\left[-\gamma \frac{\tau}{2}\right] + \xi \sqrt{m\beta^{-1}(1 - \exp[-\gamma\tau])} \quad (52.)$$

où  $\gamma$  est la friction,  $\xi$  le bruit et  $\tau$  le pas de temps.

Chaque terme de la factorisation de Trotter-Strang génère une des 5 étapes de la discrétisation :

$$\left\{ \begin{array}{l} p_{m+1/4} = p_m \exp \left[ -\gamma \frac{\tau}{2} \right] + \xi_n \sqrt{m\beta^{-1}(1 - \exp[-\gamma\tau])} \\ p_{m+1/2} = p_{m+1/4} + f_m \frac{\tau}{2} \\ r_{m+1} = r_m + p_{m+1/2} \frac{\tau}{m} \\ p_{m+3/4} = p_{m+1/2} + f_n \frac{\tau}{2} \\ p_{m+1} = p_{m+3/4} \exp \left[ -\gamma \frac{\tau}{2} \right] + \xi_{m+1} \sqrt{m\beta^{-1}(1 - \exp[-\gamma\tau])} \end{array} \right. \quad (53.)$$

Un nouveau calcul de force est effectué après la mise à jour des positions  $r_{m+1}$  (étape 3). Le mélange des forces des systèmes N et N+1 en fonction du paramètre  $\lambda$  est réitéré. De même que le paramétrage de l'énergie potentielle  $U(\lambda) = (1 - \lambda)U_N + \lambda U_{N+1}$ .

Ensuite, une fois les différentes étapes de discrétisation effectuées, la chaleur effective et le travail sont calculés de la façon suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} H_{m+1} = E_{c, m+1} + U_{\lambda, m+1} \\ dQ_{eff, m} = (E_{c, m+1/4} - E_{c, m}) + (E_{c, m+1} - E_{c, m+3/4}) \\ \mathcal{W}_{eff} = H_M - H_0 - \sum_{m=0}^{M-1} dQ_{eff, m} \end{array} \right. \quad (54.)$$

où l'indice M majuscule correspond au nombre de pas total pour ajouter ou retirer l'atome d'oxygène et  $m$  désigne un intermédiaire. Le pas permet de contrôler l'évolution de  $\lambda$ . C'est à l'utilisateur de choisir la vitesse d'insertion à travers ce paramètre M :  $\lambda = \lambda + \frac{1}{M}$  dans la direction positive ou  $\lambda = \lambda - \frac{1}{M}$  dans la direction négative (retrait).

Dans le sens négatif du temps, c'est-à-dire lors d'un retrait, les quantités de mouvement sont opposées à celles du même mouvement dans le sens positif. C'est pour cela que le signe des vitesses de chaque atome est inversé à chaque changement de direction.

Le travail effectif est une grandeur antisymétrique par rapport au temps, c'est-à-dire que  $\tilde{\mathcal{W}}^{i \rightarrow j} = -\tilde{\mathcal{W}}^{j \leftarrow i}$ . De sorte à avoir une référence commune de direction pour tous les chemins, l'opposé du travail effectif est pris dans le cas des retraits. Il est à noter dans la suite que lorsque le travail  $\tilde{\mathcal{W}}^{i \rightarrow j}$  est évoqué il correspond au travail dans le sens de l'ajout. C'est-à-dire que dans le cas des retraits, la grandeur conservée est  $\tilde{\mathcal{W}}^{i \rightarrow j} = -\mathcal{W}_{eff}$  où  $\mathcal{W}_{eff}$  est le travail calculé dans le Langevin. Ainsi, tous nos travaux sont donc considérés comme allant dans le sens positif du temps.

A l'issue du Langevin : un chemin a été construit de manière stochastique, la configuration finale est relaxée et le travail effectif lié à ce chemin est connu. La question suivante est faut-il accepter ou non ce chemin ?

### c. Test d'acceptation de Barker

Un test d'acceptation permet ensuite de valider ou non le chemin généré. Il est clair que seuls les chemins pertinents sont utiles pour l'estimation du potentiel chimique. Supposons que nous venions de générer un chemin absurde, comme l'ajout d'un atome d'oxygène sur un autre atome déjà présent dans la maille, le travail associé serait gigantesque. Nous ne voulons pas conserver un chemin comme

celui-ci. C'est pour cela que nous appliquons un test d'acceptation à l'issue du Langevin. Dans le cas où ce dernier est refusé, cela revient à accepter le dernier chemin accepté. La probabilité d'accepter ou non le chemin provient du bilan détaillé suivant :

$$\begin{aligned} & \mathcal{K}_{\pm}(\mathcal{P}_i^j) P_{gen}(\mathcal{P}_i^j \rightarrow \mathcal{P}_{i'}^{j'}) P_{acc}(\mathcal{P}_i^j \rightarrow \mathcal{P}_{i'}^{j'}) \\ &= \mathcal{K}_{\pm}(\mathcal{P}_{i'}^{j'}) P_{gen}(\mathcal{P}_{i'}^{j'} \rightarrow \mathcal{P}_i^j) P_{acc}(\mathcal{P}_{i'}^{j'} \rightarrow \mathcal{P}_i^j) \end{aligned} \quad (55.)$$

avec  $P_{gen}(\mathcal{P}_i^j \rightarrow \mathcal{P}_{i'}^{j'})$  la probabilité conditionnelle de générer le chemin  $\mathcal{P}_{i'}^{j'}$  sachant que le chemin précédent accepté est  $\mathcal{P}_i^j$  et  $P_{acc}(\mathcal{P}_i^j \rightarrow \mathcal{P}_{i'}^{j'})$  la probabilité d'accepter ce nouveau chemin. Ce bilan assure que la probabilité d'ajouter un certain atome est égale à celle de le retirer. Il est à noter que ce bilan détaillé porte sur des chemins et non plus des configurations. Une des probabilités d'acceptation satisfaisant cette relation est celle de Barker. Dériver l'expression de Barker avec un raisonnement sur des configurations est assez trivial. Ici, le même raisonnement peut être fait, à l'exception que la probabilité de générer un chemin est plus complexe que celle de générer une configuration. Deux expressions sont obtenues selon si c'est un ajout ou un retrait qui est testé.

$$\begin{aligned} P_{acc}^+(\mathcal{P}_i^j \rightarrow \mathcal{P}_{i'}^{j'}) &= \frac{e^{-\frac{\beta}{2}\mathcal{W}^{i' \rightarrow j'}}}{e^{-\frac{\beta}{2}\mathcal{W}^{i \rightarrow j}} + e^{-\frac{\beta}{2}\mathcal{W}^{i' \rightarrow j'}}} \quad \text{et} \\ P_{acc}^-(\mathcal{P}_i^j \rightarrow \mathcal{P}_{i'}^{j'}) &= \frac{e^{\frac{\beta}{2}\mathcal{W}^{i' \rightarrow j'}}}{e^{\frac{\beta}{2}\mathcal{W}^{i \rightarrow j}} + e^{\frac{\beta}{2}\mathcal{W}^{i' \rightarrow j'}}} \end{aligned} \quad (56.)$$

où  $\mathcal{W}^{i' \rightarrow j'}$  est le travail effectif (avec la bonne convention de direction) calculé le long du chemin en cours  $\mathcal{P}_{i'}^{j'}$  et  $\mathcal{W}^{i \rightarrow j}$  le travail du précédent chemin accepté  $\mathcal{P}_i^j$ .  $P_{acc}^+$  correspond à la probabilité d'accepter ou non un chemin généré dans le sens positif du temps.  $P_{acc}^-$  à l'acceptation dans le sens négatif du temps. C'est lors de ce test qu'est traduit l'échantillonnage de la distribution intermédiaire  $\mathcal{D}_{\pm}$ , puisqu'il dérive du bilan détaillé faisant intervenir le flux de probabilité de cet ensemble,  $\mathcal{K}_{\pm}(\mathcal{P}_i^j)$ . Pour rappel, en échantillonnant dans cette nouvelle distribution la convergence est améliorée puisque cela permet un meilleur recouvrement entre les distributions des ajouts et des retraits.

Ces probabilités peuvent se réécrire telle que :

$$\begin{aligned} P_{acc}^+(\mathcal{P}_i^j \rightarrow \mathcal{P}_{i'}^{j'}) &= \frac{1}{1 + e^{-\frac{\beta}{2}(\mathcal{W}^{i \rightarrow j} - \mathcal{W}^{i' \rightarrow j'})}} \quad \text{et} \\ P_{acc}^-(\mathcal{P}_i^j \rightarrow \mathcal{P}_{i'}^{j'}) &= \frac{1}{1 + e^{+\frac{\beta}{2}(\mathcal{W}^{i \rightarrow j} - \mathcal{W}^{i' \rightarrow j'})}} \end{aligned} \quad (57.)$$

Dans la pratique, un nombre aléatoire *rand* entre 0 et 1 est tiré. Si  $P_{acc}^{\pm}(\mathcal{P}_i^j \rightarrow \mathcal{P}_{i'}^{j'}) = \frac{1}{1 + e^{\mp \frac{\beta}{2}(\mathcal{W}^{i \rightarrow j} - \mathcal{W}^{i' \rightarrow j'})}} > rand$ , alors le nouveau chemin est accepté. Dans le cas contraire, donc dans le cas d'un refus c'est l'ancien chemin  $\mathcal{P}_i^j$  qui est considéré accepté.

Il est à noter que le test de Barker fait intervenir le travail du nouveau chemin généré  $\mathcal{P}_{i'}^{j'}$  et de l'ancien chemin  $\mathcal{P}_i^j$ . C'est en comparant le travail du nouveau chemin au dernier qui a été accepté que nous pouvons évaluer si celui-ci est favorable ou non et s'il faut l'accepter. De la sorte nous explorons les configurations N et N+1, si un nouveau chemin a un travail effectif plus faible que l'ancien, alors il est

plus favorable et nous obtenons deux nouvelles configurations N et N+1 qui le constituaient. Petit à petit, nous nous rapprochons de l'équilibre.

Ce test de Barker permet de générer une chaîne de Markov constituée de chemins respectant l'hypothèse d'ergodicité.

d. Acceptation ou refus

Si le mouvement est accepté alors la nouvelle configuration  $S_{i'}$  ou  $S_{j'}$  sera le nouveau point de départ pour l'ajout ou le retrait suivant. De même, le chemin  $\mathcal{P}_{i'}^{j'}$  et son travail  $\mathcal{W}^{i' \rightarrow j'}$  deviendront les nouvelles références pour le chemin suivant.

Si c'est un refus, alors l'ancien chemin  $\mathcal{P}_i^j$  est conservé comme référence. Il est considéré que l'ancien chemin est accepté dans le sens opposé. Le chemin suivant repartira donc de la configuration  $S_i$  ou  $S_j$ . Une alternance systématique entre ajout/retrait est maintenue de sorte à garder la concentration constante. Il est important d'avoir des acceptations dans le sens des ajouts et dans le sens des retraits. En effet, si aucun retrait n'est accepté par exemple, les configurations à N atomes ne sont jamais explorées, puisqu'on repart systématiquement de l'ancien chemin accepté N en cas de refus. Une seule configuration à N atomes sera générée et acceptée.

Pour démarrer le calcul, il faut un premier chemin qui servira de référence pour les suivants générés. Ce premier chemin généré est donc accepté d'office.

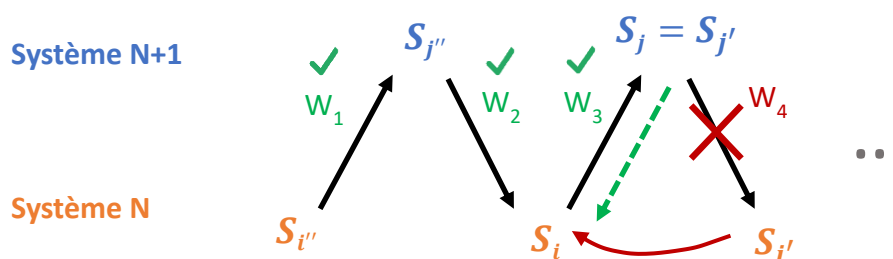


Figure 3.6 : Schéma d'une alternance de chemin d'addition et de délétion d'un atome d'oxygène.



### 3. 2. 3. Calcul du potentiel chimique : estimateur et conditionnement

Il a été montré dans la première partie qu'après avoir échantillonné les travaux effectifs, il était possible de remonter au potentiel chimique avec :

$$\exp[-\beta\Delta F] = \frac{\langle \exp(-\frac{\beta}{2}\tilde{\mathcal{W}}^{i \rightarrow j}) \rangle_{\pm}}{\langle \exp(+\frac{\beta}{2}\tilde{\mathcal{W}}^{i \rightarrow j}) \rangle_{\pm}}$$

Il a été vu comment générer des travaux effectifs pertinents. Nous avons donc une distribution de  $\tilde{\mathcal{W}}^{i \rightarrow j}$ . Il reste à déterminer quelle méthode permet d'estimer ces deux termes entre crochets  $\langle \dots \rangle_{\pm}$ , les moyennes d'ensemble. Pour cela, il existe différents estimateurs.

Dans la suite il sera supposé que K chemins ont été générés. En définissant  $f = \exp(-\frac{\beta}{2}\tilde{\mathcal{W}}^{i \rightarrow j})$ , le problème devient alors estimer les moyennes de  $f$  et  $1/f$ . Pour alléger les notations  $f(\mathcal{P}_k)$  désignera  $\exp(-\frac{\beta}{2}\tilde{\mathcal{W}}^k)$  où  $\tilde{\mathcal{W}}^k$  est le travail associé au chemin  $\mathcal{P}_k$ .

#### a. Estimateur classique

Le premier estimateur, le plus classique, consiste à faire une moyenne arithmétique des  $f$  qui concernent les travaux acceptés.

$$I^K(f) = \frac{1}{K} \sum_{k=0}^{K-1} f(\mathcal{P}_k^{acc}) \quad (58.)$$

où  $\mathcal{P}_k^{acc}$  sont les chemins de la chaîne de Markov qui ont été acceptés. Il ne prend en compte uniquement les chemins acceptés. Il est rappelé que lors d'un refus, le chemin accepté  $\mathcal{P}_k^{acc}$  est alors le chemin précédemment accepté. Il en résulte que beaucoup de temps de calcul est perdu à générer des chemins qui ne seront pas utilisés. Nous cherchons à valoriser ce temps de calcul en utilisant les chemins refusés dans l'estimation.

#### b. Estimateur Waste Recycling Monte Carlo

Pour tenter d'éviter de perdre du temps de calcul, d'autres méthodes sont envisagées. En particulier, celle de Waste-Recycling Monte Carlo. Cet estimateur permet de prendre en compte tous les chemins, acceptés et refusés en pondérant le terme  $f$  par sa probabilité d'acceptation, pour tenter d'accélérer la convergence.

$$I^{WRMC}(f) = \frac{1}{K} \sum_{k=0}^{K-1} f(\mathcal{P}_k^{old}) P(\mathcal{P}_k^{old} | \mathcal{P}_k^{old}, \mathcal{P}_k^{prop}) + f(\mathcal{P}_k^{prop}) P(\mathcal{P}_k^{prop} | \mathcal{P}_k^{old}, \mathcal{P}_k^{prop}) \quad (59.)$$

où  $\mathcal{P}_k^{old}$  est le dernier chemin accepté et  $\mathcal{P}_k^{prop}$  la proposition de chemin.  $P(\mathcal{P}_k^{prop} | \mathcal{P}_k^{old}, \mathcal{P}_k^{prop})$  est la probabilité conditionnelle d'accepter le chemin  $\mathcal{P}_k^{prop}$  sachant que l'ancien était  $\mathcal{P}_k^{old}$  et la proposition  $\mathcal{P}_k^{prop}$ . Puis,  $P(\mathcal{P}_k^{old} | \mathcal{P}_k^{old}, \mathcal{P}_k^{prop}) = 1 - P(\mathcal{P}_k^{prop} | \mathcal{P}_k^{old}, \mathcal{P}_k^{prop})$  est la probabilité d'un refus, c'est-à-dire de choisir l'ancien chemin. Ces probabilités correspondent à celles de l'équation (59.), mais avec une notation changée par souci de cohérence pour la suite.

c. Une famille d'estimateurs

Delmas et Jourdain ont introduit une nouvelle famille d'estimateur pouvant être construite par combinaison linéaire. Ils ont montré qu'en construisant l'estimateur par combinaison linéaire, il est possible de limiter la variance de celui-ci et donc d'améliorer la convergence vers la valeur exacte du potentiel chimique.

Soit la fonction  $g$  à trois arguments :

$$g(\mathcal{P}^{old}, \mathcal{P}^{prop}, \mathcal{P}^{acc}) = f(\mathcal{P}^{old})P(\mathcal{P}^{old}|\mathcal{P}^{old}, \mathcal{P}^{prop}) + f(\mathcal{P}^{prop})P(\mathcal{P}^{prop}|\mathcal{P}^{old}, \mathcal{P}^{prop}) - f(\mathcal{P}^{acc}) \quad (60.)$$

où  $\mathcal{P}^{old}$  et  $\mathcal{P}^{acc}$  sont deux chemins consécutifs de la chaîne de Markov et  $\mathcal{P}^{prop}$  est une proposition de chemin. C'est-à-dire  $\mathcal{P}^{old}$  correspond à l'ancien chemin accepté,  $\mathcal{P}^{prop}$  à la proposition de nouveau chemin et  $\mathcal{P}^{acc}$  le chemin effectivement sélectionné parmi les deux options  $\mathcal{P}^{old}$  et  $\mathcal{P}^{prop}$ . Cette fonction permet de définir la famille d'estimateur suivante :

$$J_b^K(f) = \frac{1}{K} \sum_{k=0}^{K-1} f(\mathcal{P}_k^{acc}) + b g(\mathcal{P}_k^{old}, \mathcal{P}_k^{prop}, \mathcal{P}_k^{acc}) \quad (61.)$$

Cet estimateur peut être traduit plus simplement comme une combinaison de l'estimateur classique et WRMC présentés au-dessus.

$$J_b^K(f) = (1 - b) I^K(f) + b I^{WRMC}(f) \quad (62.)$$

L'idée étant ensuite de déterminer la variable de contrôle  $b$  optimale pour que l'estimateur soit lui aussi optimal et de variance minimisée. Il peut être remarqué que l'estimateur WRMC correspond à  $J_1^K(f)$  c'est-à-dire  $b = 1$ .

d. Expression de la variance

La variance de notre estimateur  $I^K(f + bg)$  à optimiser est notée  $\sigma^2(f + bg)$ . La covariance entre  $I^K(f)$  et  $I^K(g)$  est notée  $\kappa(f, g)$ . La variance peut être développée telle une fonction quadratique de  $b$ .

$$\sigma^2(f + bg) = \sigma^2(f) + b^2 \sigma^2(g) + 2b \kappa(f, g) \quad (63.)$$

Le minimum de cette fonction permet de trouver l'expression de la valeur optimale de  $b$  :

$$b_\star = - \frac{\kappa(f, g)}{\sigma^2(g)} \quad (64.)$$

Il s'agit maintenant de déterminer une expression de cette variable pouvant être calculée lors d'une simulation. Delmas et Jourdain<sup>64</sup> ont montré qu'il existait, pour cette variable de contrôle optimale, une forme exacte et simple. Pour une démonstration rigoureuse se référer à leur article ou encore à l'HDR de M. Athènes<sup>61</sup>. Ne seront mises dans la suite que les expressions finales de  $b_\star$ .

#### e. Expression de la variable de contrôle

En utilisant les propriétés de réversibilité et d'invariance par translation d'une chaîne de Markov il est possible d'exprimer la covariance  $\kappa(f, g)$  et la variance  $\sigma^2(g)$  de façon simplifiée. Cela revient à écrire :

$$\hat{b}_{NC} = \frac{I^K(f^2) - I^K(f)^2}{\frac{1}{2K} \sum_{k=0}^{K-1} [f(\mathcal{P}_k^{acc}) - f(\mathcal{P}_k^{old})]^2} \quad (65.)$$

Il est rappelé que  $\mathcal{P}_k^{old}$  désigne le dernier chemin accepté et  $\mathcal{P}_k^{acc}$  le nouveau chemin accepté. Dans le cas d'un refus, ces deux grandeurs sont les mêmes et un des termes de la somme au dénominateur s'annule. L'indice 'NC' signifie 'no conditioning'. L'obtention de cette expression permet de calculer simplement notre variable de contrôle optimale au cours de la simulation.

Un nouveau constat est qu'en conditionnant l'expression de  $b_*$  par rapport à l'ancien chemin et à la proposition de nouveau chemin, la variance de la variable est diminuée. La notation utilisée pour notifier cela est SC pour 'single conditioning'. Cette méthode permet d'aboutir à une expression de  $b_*$  qui diminue la variance de l'estimateur permettant une convergence encore meilleure :

$$\hat{b}_{SC} = \frac{J_1^K(f^2) - J_1^K(f)^2}{\frac{1}{2K} \sum_{k=0}^{K-1} P(\mathcal{P}_k^{prop} | \mathcal{P}_k^{old}, \mathcal{P}_k^{prop}) [f(\mathcal{P}_k^{prop}) - f(\mathcal{P}_k^{old})]^2} \quad (66.)$$

Ces deux variables  $b$  évoluent et s'affinent lors de la simulation. À chaque nouveau chemin généré, la précision de  $b$  augmente, donc celle de notre estimateur aussi (à condition que les chemins soient pertinents).

Une fois ces variables déterminées numériquement, il est possible de calculer un ou plusieurs des estimateurs  $I^K(f)$ ,  $J_1^K(f)$ ,  $J_{b_{NC}}^K(f)$  et  $J_{b_{SC}}^K(f)$  en utilisant la variable de contrôle  $b$  correspondante lorsque cela est nécessaire. De même pour l'estimation de  $I^K(1/f)$ ,  $J_1^K(1/f)$ ,  $J_{b_{NC}}^K(1/f)$  et  $J_{b_{SC}}^K(1/f)$ .

L'aboutissement de ces calculs est donc l'obtention d'une estimation de  $\exp[-\beta\Delta F]$ . Soit du potentiel chimique  $\mu$  ou encore de  $\Delta F$ . En effectuant ce calcul pour différentes concentrations en oxygène et températures, il est possible de remonter au potentiel chimique  $\mu$  de n'importe quelle stœchiométrie d' $\text{UO}_{2+x}$ . Cela permet d'obtenir des informations sur les phases mises en jeu ou des transitions.

### 3. 2. 4. Amélioration de la convergence

Dans le cas de notre système, différents outils ont été mis en place pour améliorer la convergence. Dans un premier temps est présenté l'inclusion d'un biais sur le choix des atomes à retirer. Puis dans un second temps, l'implémentation d'un test multi-propositions.

#### a. Biais sur les retraits

Il est constaté que dans les systèmes  $\text{UO}_{2+x}$  de petites stœchiométries, il est très difficile de retirer des atomes d'oxygène. L'hypothèse est que dans  $\text{UO}_2$  quasi stœchiométrique, il existe peu de défaut d'oxygène. Lors du choix de retrait, c'est donc systématiquement un oxygène en position fluorine qui est tiré. Or, la structure fluorine étant stable, une grande quantité d'énergie est demandée pour le retrait. Ce mouvement ne passe donc jamais le test d'acceptation. Il est supposé que les atomes plus

simples à retirer sont ceux en position d'interstitiel, et non fluorine. L'idée est donc de favoriser le retrait de ces atomes, pour augmenter le nombre de retrait accepté et améliorer la convergence. Notre critère de discrimination pour considérer les atomes en fluorine ou non est la distance entre l'atome d'oxygène et le site d'oxygène en fluorine le plus proche. Plus cette distance est faible plus l'atome est considéré en fluorine et plus la distance est grande, plus l'atome est considéré en interstitiel ; et donc plus son retrait doit être facilité par rapport à ceux en fluorine.

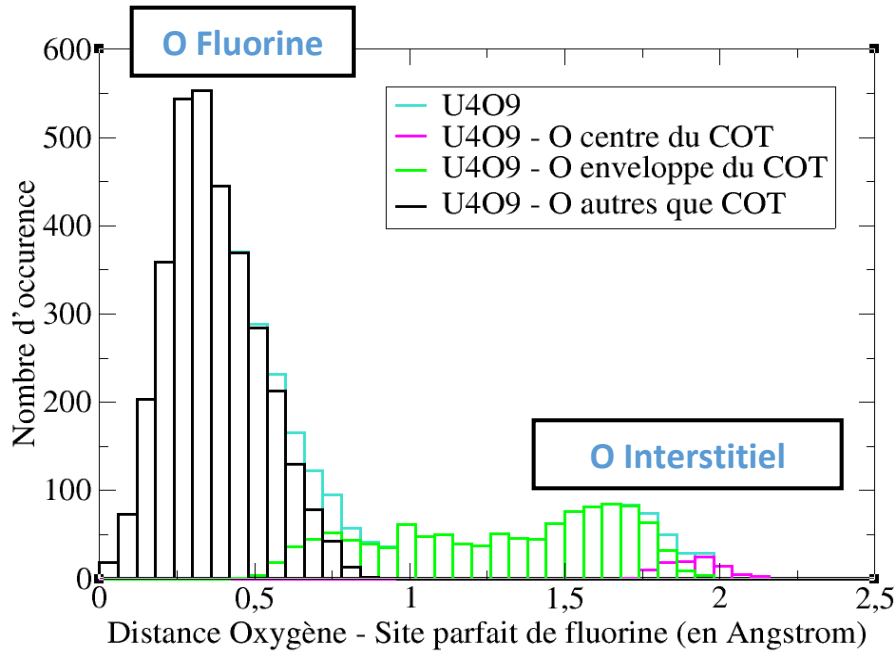


Figure 3.7 : Histogramme des distances entre un atome d'oxygène et la position fluorine la plus proche dans  $U_4O_9$  à 100K. Une différenciation entre les atomes d'oxygène constituant le COT est faite. Les faibles distances correspondent aux atomes en position fluorine et les grandes distances aux atomes inclus dans le COT

Dans un premier temps, pour chaque oxygène est calculée la distance au site fluorine le plus proche, ici dans  $U_4O_9$ . D'après l'histogramme en figure 3.7, de nombreux oxygène sont à des petites distances, cela correspond aux atomes d'oxygène en position fluorine et ceux aux grandes distances sont les interstitiels.

Une fonction discriminante alpha, qui est proche de 0 pour les petites distances et de 1 pour les grandes est définie. La fonction est de la forme de Fermi-Dirac :

$$\alpha(dist) = 1 - \frac{1}{1 + \exp[(\epsilon - \mu)/k_B T]} \quad (67.)$$

Cette fonction est celle à modifier pour modérer ou accentuer la discrimination et donc le biais. En normalisant le produit des distances par la fonction discriminante alpha, la distribution des probabilités pour tous les atomes d'oxygène est finalement obtenue. La probabilité d'être sélectionné pour chaque atome est donc définie par :

$$P_\alpha(dist) = \frac{dist \times \alpha(dist)}{\sum dist \times \alpha(dist)} \quad (68.)$$

De petites probabilités sont observées pour les atomes d'oxygène en fluorine et des probabilités plus élevées pour les interstitiels. Il ne reste plus qu'à sélectionner l'atome d'oxygène à retirer en fonction de cette distribution. Ce tirage pour le retrait est donc biaisé en faveur des atomes d'oxygène en position interstitielle.

Puisque les probabilités de retirer les atomes d'oxygène ne sont plus équiprobables, la probabilité d'acceptation est aussi modifiée et doit prendre ce biais en compte. Ces résultats sont dérivés du bilan détaillé.

Sans biais, la probabilité d'accepter un chemin dans le sens négatif du temps, c'est-à-dire la probabilité de retirer un atome d'oxygène, était :

$$P_{acc}^{-} \left( \mathcal{P}_i^j \rightarrow \mathcal{P}_{i'}^{j'} \right) = \frac{e^{+\frac{\beta}{2} \mathcal{W}^{i' \rightarrow j'}}}{e^{+\frac{\beta}{2} \mathcal{W}^{i \rightarrow j}} + e^{+\frac{\beta}{2} \mathcal{W}^{i' \rightarrow j'}}} \quad (69.)$$

Avec le biais, les probabilités de générer les chemins font intervenir la probabilité de tirer l'atome N+1 comme celui à retirer. La probabilité d'acceptation devient alors:

$$P_{acc}^{-} \left( \mathcal{P}_i^j \rightarrow \mathcal{P}_{i'}^{j'} \right) = \frac{P_{\alpha, old_j} e^{+\frac{\beta}{2} \mathcal{W}^{i' \rightarrow j'}}}{P_{\alpha, new_{j'}} e^{+\frac{\beta}{2} \mathcal{W}^{i \rightarrow j}} + P_{\alpha, old_j} e^{+\frac{\beta}{2} \mathcal{W}^{i' \rightarrow j'}}} \quad (70.)$$

où  $P_{\alpha, new_{j'}}$  correspond à la probabilité biaisée de retirer le N+1<sup>ème</sup> atome dans la nouvelle configuration  $j'$  et  $P_{\alpha, old_j}$  à l'ancienne probabilité de retirer le N+1<sup>ème</sup> atome dans la dernière configuration acceptée  $j$ . Ceci se simplifie en :

$$P_{acc}^{-} \left( \mathcal{P}_i^j \rightarrow \mathcal{P}_{i'}^{j'} \right) = \frac{1}{1 + \frac{P_{\alpha, new_{j'}}}{P_{\alpha, old_j}} \times e^{+\frac{\beta}{2} (\mathcal{W}^{i \rightarrow j} - \mathcal{W}^{i' \rightarrow j'})}} \quad (71.)$$

En définissant le biais tel que,

$$Biais = \frac{P_{\alpha, new_{j'}}}{P_{\alpha, old_j}} \quad (72.)$$

Finalement,

$$P_{acc}^{-} \left( \mathcal{P}_i^j \rightarrow \mathcal{P}_{i'}^{j'} \right) = \frac{1}{1 + Biais \times e^{+\frac{\beta}{2} (\mathcal{W}^{i \rightarrow j} - \mathcal{W}^{i' \rightarrow j'})}} \quad (73.)$$

Il est à noter que le biais dans notre cas ne porte que sur les retraits. Dans le cas des ajouts, aucun biais n'est mis en place et l'ajout peut être n'importe où dans la maille avec des probabilités équiprobables. Ce qui revient à dire que  $P_{\alpha, new_{j'}} = P_{\alpha, old_j}$  et que Biais = 1. Si le simulateur souhaite ajouter un biais dans le cas des ajouts, le même raisonnement peut être fait. En définissant un biais adapté la probabilité d'accepter l'ajout devient :

$$P_{acc}^{+} \left( \mathcal{P}_i^j \rightarrow \mathcal{P}_{i'}^{j'} \right) = \frac{1}{1 + Biais \times e^{-\frac{\beta}{2} (\mathcal{W}^{i \rightarrow j} - \mathcal{W}^{i' \rightarrow j'})}} \quad (74.)$$

b. Le test multi-propositions<sup>64,65</sup>

Un autre constat a été que le taux d'acceptation global était assez faible. Or, pour avoir une valeur convergée du potentiel chimique il est nécessaire d'avoir suffisamment d'acceptation : signe qu'on échantillonne des travaux pertinents. La test d'acceptation présenté précédemment concernait un seul chemin. Il serait intéressant de tester plusieurs chemins à la fois, grâce à un calcul parallélisé, et de choisir parmi ces propositions, la plus probable. À titre d'exemple, supposons que le taux d'acceptation soit de 5% avec un seul chemin testé, si 10 sont générés à la fois alors statistiquement le taux devrait tendre vers 50% d'acceptation.

Supposons que le dernier chemin accepté soit  $\mathcal{P}_i^j$  et que  $L$  nouvelles propositions de chemin, dont le travail effectif est  $\mathcal{W}^{i' \rightarrow \ell}$  avec  $\ell \in [1, L]$ , soient générées. Il s'agit alors de choisir parmi les  $L+1$  propositions : le chemin initial et les  $L$  propositions. Il est important de considérer l'ancien chemin pour respecter le bilan détaillé. Si celui-ci est sélectionné, cela équivaut à un refus. De même, si c'est une des  $L$  propositions, alors cela équivaut à une acceptation. Il s'agit d'exprimer la probabilité d'acceptation du chemin  $\mathcal{P}_{i'}^{j'}$  où  $j' \in [1, L]$ . Le test d'acceptation de Barker se généralise alors en,

$$P_{acc}^+ \left( \mathcal{P}_i^j \rightarrow \mathcal{P}_{i'}^{j'} \right) = \frac{e^{-\frac{\beta}{2} \mathcal{W}^{i' \rightarrow j'}}}{e^{-\frac{\beta}{2} \mathcal{W}^{i \rightarrow j}} + \sum_{\ell=1}^L e^{-\frac{\beta}{2} \mathcal{W}^{i' \rightarrow \ell}}} \quad \text{et}$$

$$P_{acc}^- \left( \mathcal{P}_i^j \rightarrow \mathcal{P}_{i'}^{j'} \right) = \frac{e^{+\frac{\beta}{2} \mathcal{W}^{i' \rightarrow j'}}}{e^{+\frac{\beta}{2} \mathcal{W}^{i \rightarrow j}} + \sum_{\ell=1}^L e^{+\frac{\beta}{2} \mathcal{W}^{i' \rightarrow \ell}}} \quad (75.)$$

où  $\mathcal{W}^{i' \rightarrow \ell}$  est le travail de chaque proposition. Il y a bien  $L+1$  termes au dénominateur, incluant le travail  $\mathcal{W}^{i \rightarrow j}$  de l'ancien chemin, comme précisé ci-dessus. La somme est évidemment égale à 1.

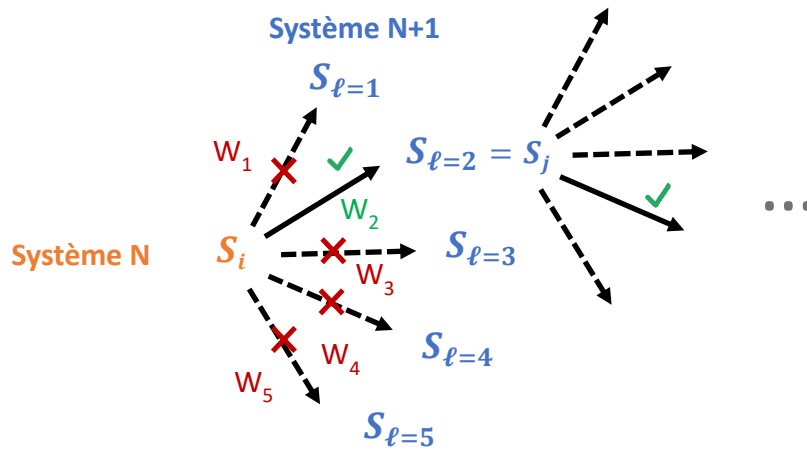


Figure 3.8 : Schéma d'une succession de chemins lors d'une simulation multi-propositions.

Ensuite, pour choisir le chemin accepté, il faut suivre la distribution des probabilités qui vient d'être générée. En pratique, un nombre entre 0 et 1 est tiré et les probabilités de chaque proposition sont additionnées jusqu'à atteindre ce nombre aléatoire. C'est le dernier chemin qui est sélectionné. La formule (41.) se simplifie par  $\mathcal{W}^{i \rightarrow j}$  pour donner,

$$P_{acc}^+ \left( \mathcal{P}_i^j \rightarrow \mathcal{P}_{i'}^{j'} \right) = \frac{e^{-\frac{\beta}{2} (\mathcal{W}^{i' \rightarrow j'} - \mathcal{W}^{i \rightarrow j})}}{1 + \sum_{\ell=1}^L e^{-\frac{\beta}{2} (\mathcal{W}^{i' \rightarrow \ell} - \mathcal{W}^{i \rightarrow j})}} \quad \text{et}$$

$$P_{acc}^{-} \left( \mathcal{P}_i^j \rightarrow \mathcal{P}_{i'}^{j'} \right) = \frac{e^{+\frac{\beta}{2}(\mathcal{W}^{i' \rightarrow j'} - \mathcal{W}^{i \rightarrow j})}}{1 + \sum_{\ell=1}^L e^{+\frac{\beta}{2}(\mathcal{W}^{i' \rightarrow \ell} - \mathcal{W}^{i \rightarrow j})}} \quad (76.)$$

Finalement,  $L+1$  chemins,  $L+1$  travaux et  $L+1$  probabilités d'acceptations sont déterminés et un seul est choisi.

En prenant en compte le biais sur les retraits pour chaque chemin testé tel que :

$$Biais_{\ell} = \frac{P_{\alpha, new_{\ell}}}{P_{\alpha, old_j}} \quad (77.)$$

où  $P_{\alpha, new_{\ell}}$  correspond à la probabilité biaisée de retirer le  $N+1^{\text{ème}}$  atome dans la configuration  $\ell \in [1, L]$ . Et  $P_{\alpha, old_j}$  à l'ancienne probabilité de retirer le  $N+1^{\text{ème}}$  atome dans la dernière configuration acceptée  $j$ . La probabilité d'acceptation de retrait devient alors :

$$P_{acc}^{-} \left( \mathcal{P}_i^j \rightarrow \mathcal{P}_{i'}^{j'} \right) = \frac{1/P_{\alpha, new_{j'}} e^{+\frac{\beta}{2}\mathcal{W}^{i' \rightarrow j'}}}{1/P_{\alpha, old_j} e^{+\frac{\beta}{2}\mathcal{W}^{i \rightarrow j}} + \sum_{\ell=1}^L 1/P_{\alpha, new_{\ell}} e^{+\frac{\beta}{2}\mathcal{W}^{i' \rightarrow \ell}}} \quad (78.)$$

En simplifiant par  $P_{\alpha, old_j}$  et  $\mathcal{W}^{i \rightarrow j}$  comme précédemment la probabilité incluant le biais devient :

$$P_{acc}^{-} \left( \mathcal{P}_i^j \rightarrow \mathcal{P}_{i'}^{j'} \right) = \frac{1/Biais_{j'} e^{+\frac{\beta}{2}(\mathcal{W}^{i' \rightarrow j'} - \mathcal{W}^{i \rightarrow j})}}{1 + \sum_{\ell=1}^L 1/Biais_{\ell} e^{+\frac{\beta}{2}(\mathcal{W}^{i' \rightarrow \ell} - \mathcal{W}^{i \rightarrow j})}} \quad (79.)$$

Le reste de la méthode est équivalente à celle exposée précédemment, à l'exception du calcul des estimateurs pour déterminer le potentiel chimique. En effet, les  $L$  chemins construits peuvent être inclus dans l'estimateur Waste-Recycling Monte Carlo. Cet estimateur devient alors,

$$I^{WRMC}(f) = \frac{1}{K} \sum_{k=0}^{K-1} [f(\mathcal{P}_k^{old})P(\mathcal{P}_k^{old}|\omega_{k,L}) + \sum_{\ell=1}^L f(\mathcal{P}_{k,\ell}^{prop})P(\mathcal{P}_{k,\ell}^{prop}|\omega_{k,L})] \quad (80.)$$

où  $\mathcal{P}_k^{old}$  correspond à l'ancien chemin accepté et  $P(\mathcal{P}_k^{old}|\omega_{k,L})$  sa probabilité conditionnelle d'acceptation sachant  $\omega_{k,L} = \{\mathcal{P}_k^{old}, \mathcal{P}_{k,\ell=1}^{prop}, \dots, \mathcal{P}_{k,\ell=L}^{prop}\}$ . De même, les  $\mathcal{P}_{k,\ell}^{prop}$  correspondent aux  $L$  propositions et  $P(\mathcal{P}_{k,\ell}^{prop}|\omega_{k,L})$  leurs probabilités conditionnelles respectives sachant  $\omega_{k,L}$ . Les probabilités correspondent aux probabilités d'acceptation explicitées plus haut.

Il est possible de montrer que la variable optimale  $b_{\star}$  a la même forme en multi-propositions qu'en mono-propositions. Les estimateurs  $I^K(f)$  et  $J_{b_{NC}}^K(f)$  ne changent pas de forme puisqu'ils ne font appel qu'aux travaux acceptés.

En revanche, l'estimateur  $J_{b_{SC}}^K(f)$  sera modifié. Dans le cas des multi-propositions, une forme plus générale est obtenue :

$$\hat{b}_{SC} = \frac{J_1^K(f^2) - J_1^K(f)^2}{\frac{1}{2K} \sum_{k=0}^{K-1} [\sum_{\ell=1}^L P(\mathcal{P}_{k,\ell}^{prop}|\omega_{k,L}) [f(\mathcal{P}_{k,\ell}^{prop}) - f(\mathcal{P}_k^{old})]^2]} \quad (81.)$$

Ainsi avec le multi-propositions, le potentiel chimique est établi grâce à ces estimateurs adaptés et sera obtenu avec une convergence améliorée.

## CONCLUSION

En conclusion, il a été vu comment construire un programme de Monte Carlo permettant d'étudier le matériau  $\text{UO}_{2+x}$  à différentes stœchiométries. Cette méthode est basée sur l'échantillonnage des travaux effectifs de chemins. Ils sont calculés lors d'un ajout ou d'un retrait progressif d'un atome d'oxygène grâce à une dynamique de Langevin. Un test de Barker permet de valider ou invalider le mouvement proposé. À l'aide de la distribution échantillonnée, il s'agit ensuite de construire un estimateur adapté pour aboutir au potentiel chimique. Des méthodes de conditionnement sont employées dans le but de limiter la variance de ces estimateurs. À l'issue de ce programme, une valeur du potentiel chimique est obtenue.

Il a aussi été décrit comment améliorer la convergence de ce programme, en instaurant un biais ou en parallélisant sur plusieurs chemins, la méthode de multi-propositions.



# Chapitre 4 – Étude des phases de $\text{UO}_{2+x}$ et leurs transitions avec le code Monte Carlo des Chemins

Dans ce dernier chapitre nous présentons les calculs effectués avec le code développé dans le chapitre précédent et les résultats qui en découlent. Dans un premier temps la mise en place des calculs est exposée puis une évaluation de la convergence est faite. Une fois celle-ci établie, l'évolution du potentiel chimique est étudiée, de même que les configurations obtenues : étude de la nature et du nombre d'agrégats présents dans la maille et leur arrangement. Puis, les perspectives et améliorations sont finalement présentées.

## 4.1. Mise en place des calculs

Le but recherché de ces calculs est d'explorer le diagramme de phases entre  $\text{UO}_2$  et  $\text{U}_4\text{O}_9$  de 0K jusqu'à 2000K à l'aide du code Monte Carlo des Chemins (MCC). Le code permet d'équilibrer une concentration donnée en oxygène, d'en explorer les configurations et d'estimer le potentiel chimique.

En choisissant une taille de boîte  $4 \times 4 \times 4$  il faut ajouter 60 atomes d'oxygène pour passer de  $\text{UO}_2$  à  $\text{U}_4\text{O}_9$ . Soit 60 concentrations successives à équilibrer avec le code MCC. Cela revient à 60 calculs différents où 1 atome d'oxygène est ajouté à chaque fois, soit à étudier les concentrations  $\text{UO}_{2 + N/256}$  avec  $N \in [1, 60]$ . Cela pour différentes températures entre 0 et 2000K pour explorer le diagramme de phases à température finie. Une température tous les 200K est choisie pour équilibrer les différentes concentrations entre les stœchiométries 2 et 2.234 : 200K, 400K, 600K, 800K, 1000K, 1200K, 1400K, 1600K, 1800K et 2000K, soit dix calculs.

Pour équilibrer une concentration, nous voulons que le calcul dure moins de 24 heures pour avoir des résultats dans un temps raisonnable puisqu'il y en a 60 à équilibrer. Nous utilisons trois potentiels à charges fixes pour effectuer les calculs : Morelon, Yakub et Cooper. Cela permet de comparer les résultats que nous obtenons. Initialement le code devait être lancé avec le potentiel à charges variables SMTB-Q mais des problèmes numériques nous ont forcés à trouver d'autres potentiels permettant d'étudier le diagramme de phase.

Pour pouvoir faire tourner un calcul, trois paramètres sont à choisir : le nombre de pas  $\lambda$  pour l'insertion d'un atome d'oxygène, le nombre de chemins à tester en parallèle pour le multi propositions et le nombre total d'insertions/désinsertions lors d'une équilibration. Ces paramètres sont choisis de sorte à avoir une convergence correcte mais sans demander un temps de calcul trop important.

Pour évaluer la valeur de  $\lambda$ , qui correspond au nombre de pas qu'il faut pour insérer ou désinsérer lentement la  $N+1^{\text{ème}}$  particule lors du Langevin, plusieurs essais sont testés. Une même particule est insérée et désinsérée à la même position à différentes vitesses. Si la réversibilité était atteinte, alors ces deux actions seraient parfaitement équivalentes. Les évolutions du travail le long de l'insertion et de la désinsertion sont tracées en figure 4.1. La réversibilité se traduit par la superposition des deux courbes. Autrement, on s'éloigne de la réversibilité. Plus l'insertion et la désinsertion sont lentes, plus on s'en approche mais plus le calcul est coûteux. La réversibilité est meilleure pour  $\lambda = 2000$  pas que pour  $\lambda = 1000$  pas, mais le temps de calcul est doublé. Un compromis doit être fait entre réversibilité et temps de calcul. Suite à cette étape, il en sort que le pas choisi permettant de se rapprocher de la réversibilité sans pour autant nécessiter un temps de calcul trop important est  $\lambda = 2000$  pas. Le multi-proposition est fait avec 12 chemins en parallèle. Le nombre d'insertion/désinsertion choisi dépend de la vitesse de calcul du potentiel : pour Morelon 1500 insertion/désinsertion peuvent être faites, pour Yakub 1100 et pour Cooper qui est plus lourd en temps de calcul, 600. Ces paramètres permettent de faire tourner le calcul d'équilibration d'une concentration en 24 heures.

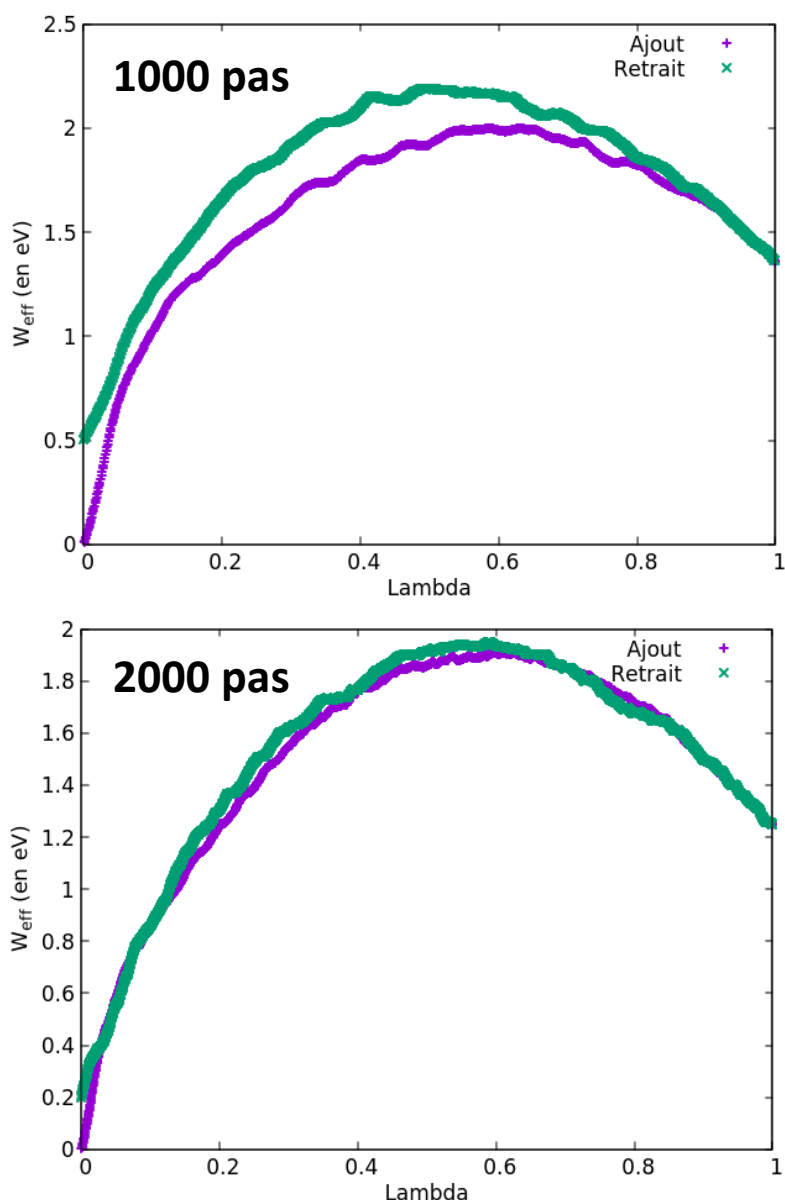


Figure 4.1 : Évolution du travail effectif calculé le long de l'insertion puis la désinsertion d'une même particule d'oxygène à l'aide du code MCC avec le potentiel de Morelon. Deux nombres de pas d'insertion  $\lambda$  le long du Langevin sont présentés : 1000 pas et 2000 pas. Plus les courbes se recouvrent, plus la réversibilité est atteinte.

Toutes nos simulations démarrent de  $\text{UO}_2$ . Nous relaxons en gradient conjugué une boîte  $4 \times 4 \times 4$  d' $\text{UO}_2$  avec un critère des forces par atome de  $5 \cdot 10^{-4} \text{ eV}/\text{\AA}$ . Cette boîte relaxée est ensuite utilisée pour faire une dynamique moléculaire à pression constante (NPT) de 500ps à chaque température étudiée (200K à 2000K). À l'issue de cette dynamique moléculaire, pour chaque température, les volumes des boîtes sont moyennés et définissent la boîte finale qui sert de départ pour les simulations en MCC. Les calculs en MCC sont eux lancés à volume constant (en NVT) mais partant des boîtes dont les volumes ont été relaxés selon la température. Les calculs sont lancés séquentiellement, une concentration est équilibrée puis, en repartant de la dernière configuration acceptée un nouvel atome d'oxygène est ajouté et un nouveau calcul est fait pour équilibrer cette nouvelle concentration. Cela 60 fois pour chaque atome d'oxygène nécessaire pour former  $\text{U}_4\text{O}_9$  et pour les 10 températures et les trois potentiels empiriques. Au total cette étude a nécessité plus d'un million d'heures CPU.

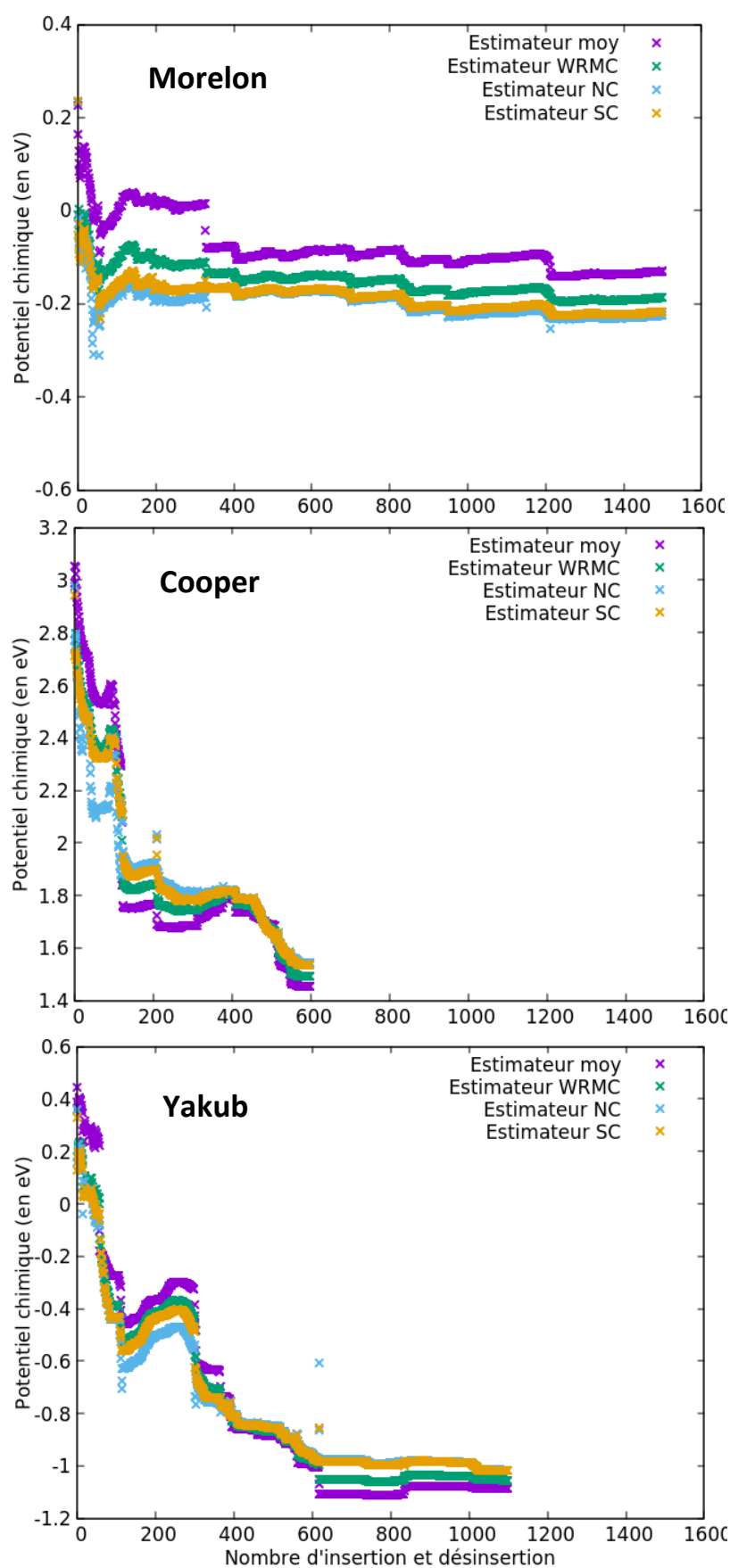


Figure 4.2 : Évolution du potentiel chimique pour les trois potentiels à charges fixes en fonction du nombre d'insertion testé. Le potentiel chimique est évalué à l'aide des 4 estimateurs présentés dans le Chapitre 3. Pour Morelon le calcul pris est celui de  $\text{UO}_2$  avec 14 oxygène ajoutés à 1200K. Pour Yakub et Cooper la concentration est la même et la température de 1400K.

## 4.2. Convergence des calculs

Une fois les calculs obtenus il s'agissait d'évaluer s'ils avaient convergé correctement. Le potentiel chimique est évalué à chaque concentration avec les quatre estimateurs qui ont été présentés dans le chapitre précédent. C'est-à-dire l'estimateur classique faisant intervenir une moyenne simple des chemins acceptés, l'estimateur Waste Recycling Monte Carlo (WRMC), l'estimateur optimal de Delmas et Jourdain sans conditionnement (No-Conditioning NC) et l'estimateur avec conditionnement de Manuel Athènes (Single-Conditioning SC).

Nous regardons si les quatre méthodes convergent vers la même valeur et si cette valeur est stable. Il est rappelé que toutes les méthodes doivent tendre vers la même valeur mais avec des vitesses de convergence différentes. La figure 4.2 représente les évolutions du potentiel chimique au cours de la simulation, calculées avec les quatre estimateurs, à une concentration et température données et pour les trois potentiels. Des variations jusqu'à 0.2eV sont encore observées entre les différents estimateurs. Il semble néanmoins que les évolutions tendent à se stabiliser. Pour Yakub et Morelon par exemple l'évolution de chaque estimateur ne subit plus de changement brusque passé 600 insertion/désinsertion, contrairement au début de la simulation. Pour Cooper qui a un temps de calcul plus lourd, nous n'avons pu aller au-delà de ces 600 insertion/désinsertion. Nous ne pouvons que supposer que les valeurs obtenues à l'issue du calcul sont en voie de converger. En traçant ces courbes pour plusieurs températures et stœchiométries il ressort que la convergence dépend de nombreux facteurs. Elle dépend de la température, de la stœchiométrie et du potentiel empirique. Nous ne pouvons pas affirmer que le potentiel chimique ait parfaitement convergé dans le cas présenté en figure 4.2. Pour d'autres températures et concentrations la convergence peut être meilleure comme moins correcte. Ces graphiques permettent de dire que la convergence n'est pas encore atteinte mais que nos systèmes sont en voie de converger.

Pour voir si une meilleure convergence peut être atteinte dans un temps de calcul plus long, nous avons relancé un calcul avec le potentiel de Yakub de 3300 insertion/désinsertion au total (3 fois supérieur aux 1100 initiaux). Ce qui revient à environ 72h de calcul pour équilibrer une concentration sur les 60. L'observation à l'issue de ce calcul est effectivement une meilleure convergence mais des variations du potentiel chimique persistent encore. Cela nous amène à penser qu'il faudrait un temps extrêmement long pour atteindre la convergence du potentiel chimique, temps dont nous ne disposons pas pour étudier l'ensemble des soixante stœchiométries entre  $\text{UO}_2$  et  $\text{U}_4\text{O}_9$ .

Une rapide comparaison du nombre d'agrégats détectés montre qu'ils sont similaires dans les calculs à 1100 et 3300 insertions/désinsertions. Malgré les variations d'un potentiel chimique en cours de convergence, l'organisation des boîtes est identique dans les deux calculs. Cela permet de conclure que les configurations sont correctement échantillonnées à 1100 insertions/désinsertions et dans un temps de calcul raisonnable.

Nous décidons d'exploiter les calculs avec 1100 insertions/désinsertions tout en gardant en tête que l'évolution du potentiel chimique que nous obtenons est qualitative et non quantitative. En revanche, l'échantillonnage des configurations est satisfaisant et permet une étude des agrégats formés.

Il est à noter que les estimateurs NC et SC, plus complexes, nécessitent d'avoir des acceptations dans le sens des ajouts et des retraits ce qui peut s'avérer difficile aux petites stœchiométries et basses températures avec nos critères de convergence. Il arrive que des problèmes numériques surviennent lors du calcul du potentiel chimique dus à ces faibles taux d'acceptations. Dans la suite seuls les résultats avec l'estimateur WRMC sont présentés, il est stable et ne présente pas ces problèmes numériques.

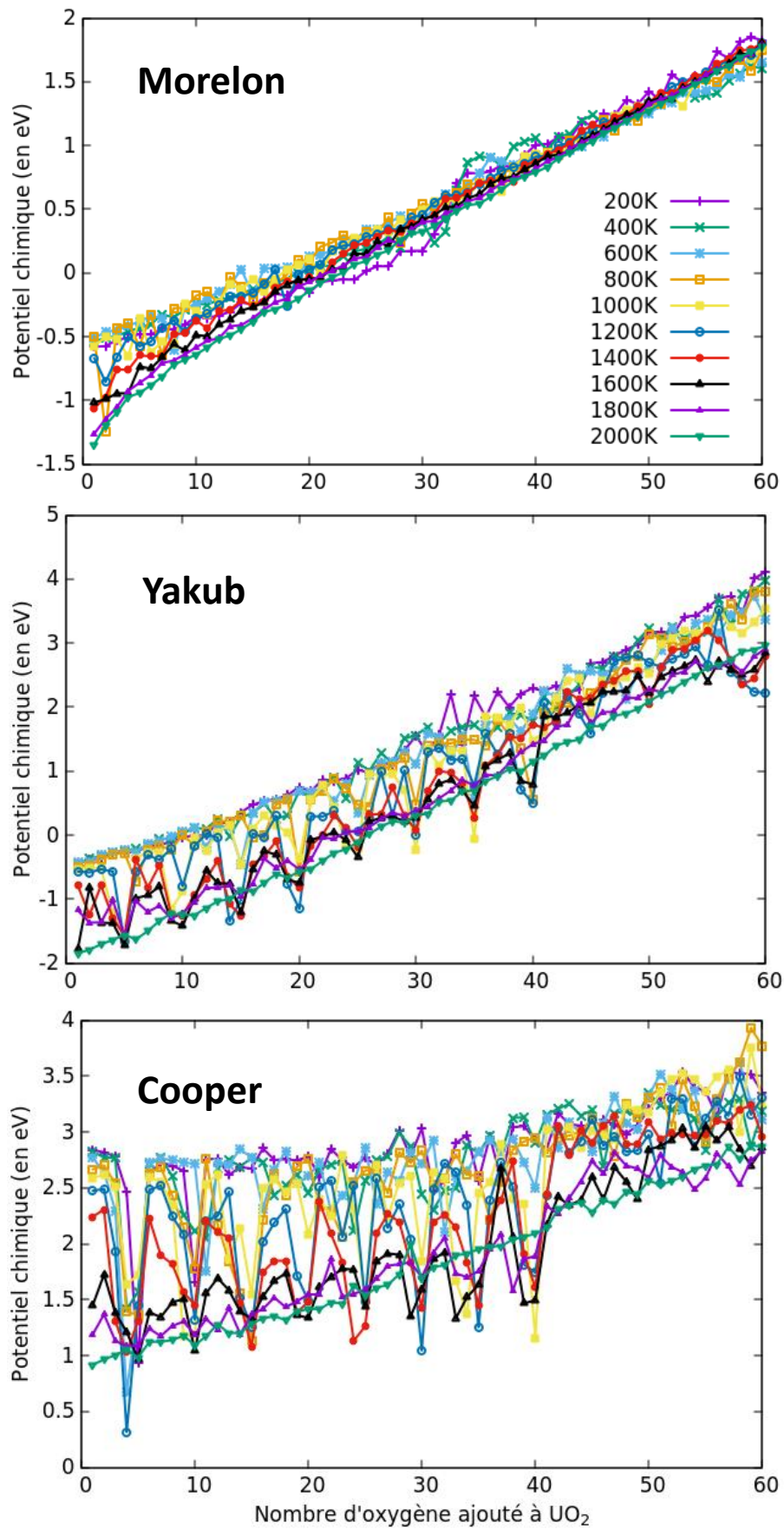
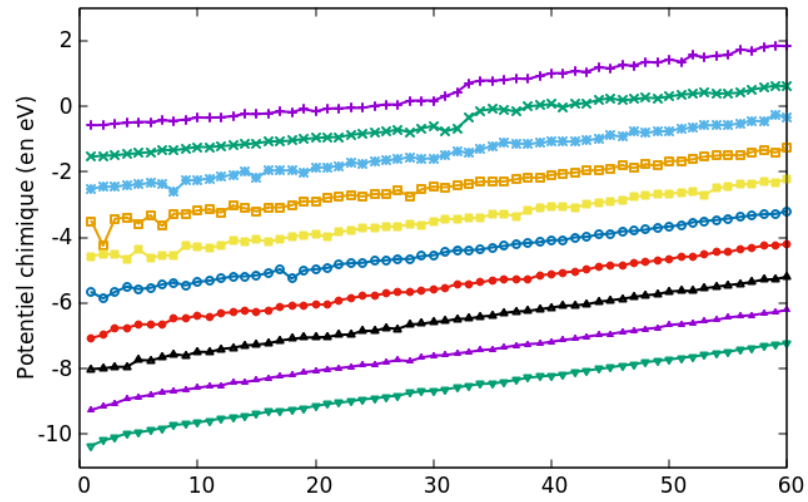


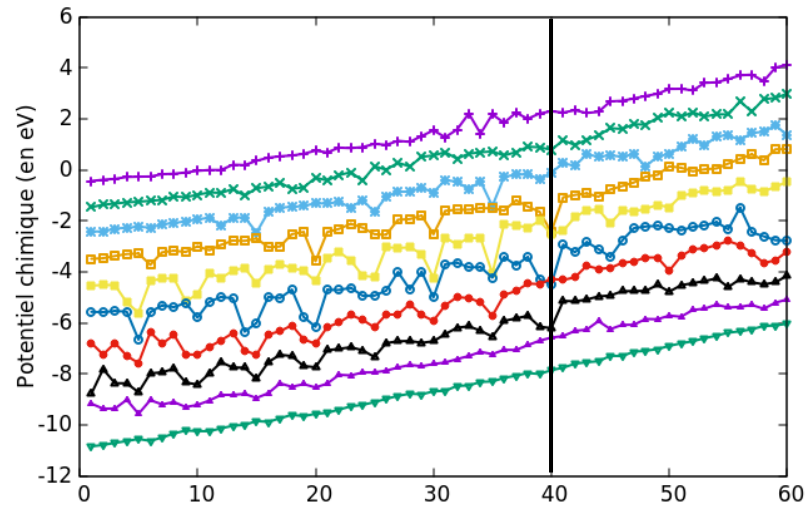
Figure 4.3 : Évolution du potentiel chimique calculé avec l'estimateur WRMC en fonction de la concentration en oxygène pour les 10 températures et les trois potentiels empiriques.

## Morelon



## Yakub

- 200K —+—
- 400K (-1eV) —x—
- 600K (-2eV) —+—
- 800K (-3eV) —□—
- 1000K (-4eV) —■—
- 1200K (-5eV) —○—
- 1400K (-6eV) —●—
- 1600K (-7eV) —▲—
- 1800K (-8eV) —▼—
- 2000K (-9eV) —◆—



## Cooper

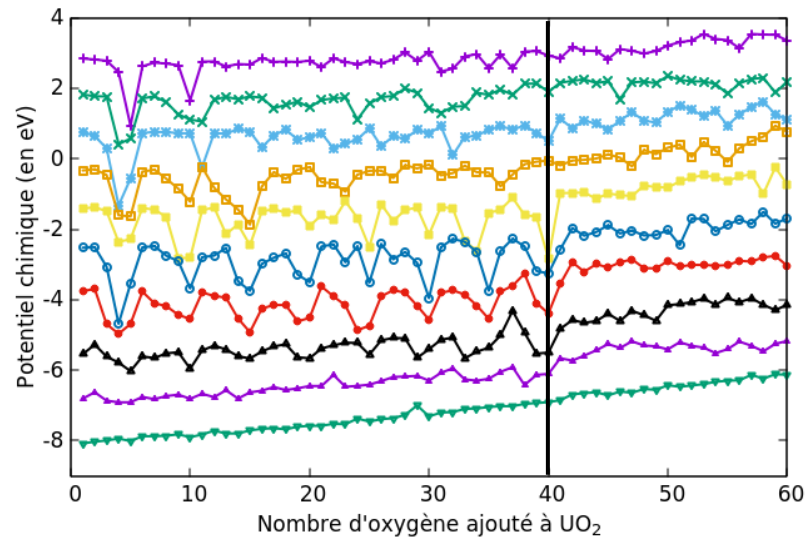


Figure 4.4 : Évolution du potentiel chimique calculé avec l'estimateur WRMC, figure identique à celle 4.3 mais en décalant les courbes pour mieux distinguer les évolutions du potentiel chimique. La barre verticale permet de noter la différence de comportement avant et après +40 O.

### 4.3. Évolution du potentiel chimique avec la température

Toutes les valeurs de potentiel chimique sont calculées en post traitement avec l'estimateur WRMC en retirant les 50 premiers chemins testés, pour laisser un peu de temps au système de s'équilibrer (les premiers chemins pouvant être très peu favorables énergétiquement car comparés au chemin initial accepté par défaut).

#### 4. 3. 1. Le potentiel de Morelon

Les figures 4.3 et 4.4 présentent l'évolution du potentiel chimique en fonction de la température pour le potentiel de Morelon à toutes les températures. Les courbes sont superposées sur la figure 4.3 et décalées sur la figure 4.4 pour une meilleure visualisation. Une première observation est que le potentiel chimique augmente linéairement avec la stœchiométrie à quasiment toutes les températures. Le potentiel chimique augmente plus ou moins rapidement selon la température, pour les hautes températures la pente est plus raide. Un changement de phase à une stœchiométrie donnée se traduirait par une courbe en S sur le graphique, ce qui n'est observé pour aucune stœchiométrie. Ces courbes de potentiel ne traduisent pas de changement de phase ou toute autre activité lors de l'ajout d'oxygène.

#### 4. 3. 2. Les potentiels de Yakub et Cooper

Les figures 4.3 et 4.4 présentent les évolutions de potentiel chimique en fonction de la température pour les potentiels de Yakub et Cooper. Ces potentiels empiriques ont des comportements similaires. De même qu'avec le potentiel de Morelon, nous n'observons pas de courbe en S, soit pas de témoin d'une transition de phase  $U_4O_9 + UO_2$  vers  $UO_{2+x}$  dans le matériau. Cela n'est pas surprenant compte tenu qu'aucune dissociation n'était observée à 0K dans la partie 1.5.

Un élément remarquable de ces figures sont les chutes brusques et régulières de potentiel. Le potentiel chimique peut diminuer brutalement d'environ un eV. En observant ces pics de potentiel, nous remarquons qu'ils se produisent à un nombre d'oxygène ajouté multiple de cinq. Ce comportement inattendu doit être un témoin de changements structuraux dans la maille permettant une stabilisation. Il est notable que ces pics n'apparaissent en revanche pas à toutes les températures et varient en intensité selon la stœchiométrie.

Aux basses températures, inférieures à 800K, ces pics sont absents avec Yakub et partiellement présents de façon irrégulière avec Cooper. Pour les températures entre 800K et 1600K, des pics réguliers tous les +5 O apparaissent pour Cooper. Pour Yakub c'est plutôt entre 1000K et 1600K. À partir de 1800K pour les deux potentiels empiriques, les pics de potentiel chimique sont bien moins marqués, voire absents. Dans le cas du potentiel de Yakub, des pics peu intenses sont présents jusqu'à la stœchiométrie +25 O puis les pics disparaissent. Pour les très hautes températures à 2000K, ces pics sont absents et la courbe augmente linéairement, de façon similaire aux courbes observées avec le potentiel de Morelon.

Passé l'ajout du 40<sup>ème</sup> atome d'oxygène, les pics sont encore présents pour les températures entre 800K et 1600K mais avec une intensité moindre, la chute de potentiel est bien moins marquée et n'est plus aussi régulière. Des pics de potentiels sont observés mais pas systématiquement à tous les multiples de cinq voire pas du tout à des multiples de cinq. La barre verticale noire en figure 4.4 permet de délimiter cette rupture de comportement.



Pour rappel, ces valeurs de potentiel chimique sont qualitatives et non quantitatives puisque la convergence n'est pas totalement atteinte. Ces valeurs obtenues donnent cependant une idée des variations du potentiel chimique avec la stœchiométrie. Les variations sont d'autant plus importantes à chaque multiple de 5.

Les pics de potentiel chimique que nous observons sont témoins d'une transformation ou organisation particulière des atomes dans la maille. L'hypothèse pouvant être émise est que ces pics apparaissent lors de la formation d'un cuboctaèdre (COT). En effet, pour former un agrégat de ce type, il a été vu qu'il faut ajouter cinq oxygène à la maille de fluorine pour former un plus gros agrégat à 13 oxygène, 8 provenant de la maille elle-même. Les pics à tous les multiples de cinq sont très cohérents avec la formation d'un agrégat nécessitant exactement 5 oxygène supplémentaires. Dans la partie 4.4, nous procédons à une exploration des configurations pour valider ou non cette hypothèse.

#### 4. 3. 3. Comparaison des taux d'acceptation avec la mise en place d'un biais sur les retraits

L'observation des taux d'acceptation, correspondant au nombre d'ajout et de retrait acceptés sur l'ensemble des chemins générés, peut être un indicateur de la convergence : un taux faible implique peu de configurations acceptées et donc peu qui sont favorables. Cela entraîne une mauvaise exploration des configurations d'intérêts. C'est pour cela que les taux d'acceptation aux différentes températures et stœchiométries sont suivis en figure 4.5. Les deux potentiels de Yakub et Cooper présentent des taux d'acceptation très similaires à toutes les températures, pour cette raison nous ne présentons que ceux issus du potentiel de Yakub.

Nous remarquons que les taux d'acceptation sont très faibles pour les basses températures 200K, 400K et 600K. Ils atteignent maximum 20% d'acceptation et sont inférieurs à 10% en moyenne à toutes les stœchiométries. Au-dessus de 800K, le taux minimal d'acceptation grimpe à environ 10% et plus d'acceptation sont observées.

Pour avoir une convergence plus rapide il faut augmenter ce taux. Nous avons testé cela avec la mise en place du biais sur les retraits, décrit dans le chapitre 3. Deux intensités de biais sont testées une considérée 'petite' et l'autre 'grande' ce qui traduit la pente plus ou moins douce pour décrire la fonction Fermi-Dirac déterminant le biais (cf chapitre 3). Plus le biais est dit 'grand' ou fort, plus il forcera le retrait des atomes d'oxygène placés en position d'interstitiel. La figure 4.6 montre l'évolution du taux d'acceptation calculé avec le potentiel de Cooper sur les 20 premiers ajouts d'oxygène. Cela pour trois systèmes, un sans biais et avec deux biais plus ou moins fort. Il est visible que le biais a permis d'augmenter significativement le taux d'acceptation pour les petites stœchiométries à 200K. Plus le biais est grand, plus il augmente le taux d'acceptation aux toutes petites stœchiométries. Par exemple, lors de l'ajout du premier interstitiel le taux d'acceptation sans biais était de 5%, il passe à 16% avec un petit biais en place et 40% avec un grand biais.

Néanmoins, le biais sur les retrait n'était pertinent qu'aux petites stœchiométries et basses températures. Lorsque les atomes bougent avec l'agitation thermique et forment des agrégats, ce biais avec le critère de distance fluorine/interstitiel devient moins pertinent puisque les atomes d'oxygène à retirer ne sont pas nécessairement ceux en interstitiels. Il est d'ailleurs visible sur la figure 4.6 que ces biais n'améliorent plus le taux d'acceptation passé 20 oxygène ajoutés. Nous présentons donc dans la suite que les résultats sans biais. Il est malgré tout important de garder en tête que pour d'autres systèmes la mise en place d'un biais reste très intéressante et un outil d'amélioration de la convergence.

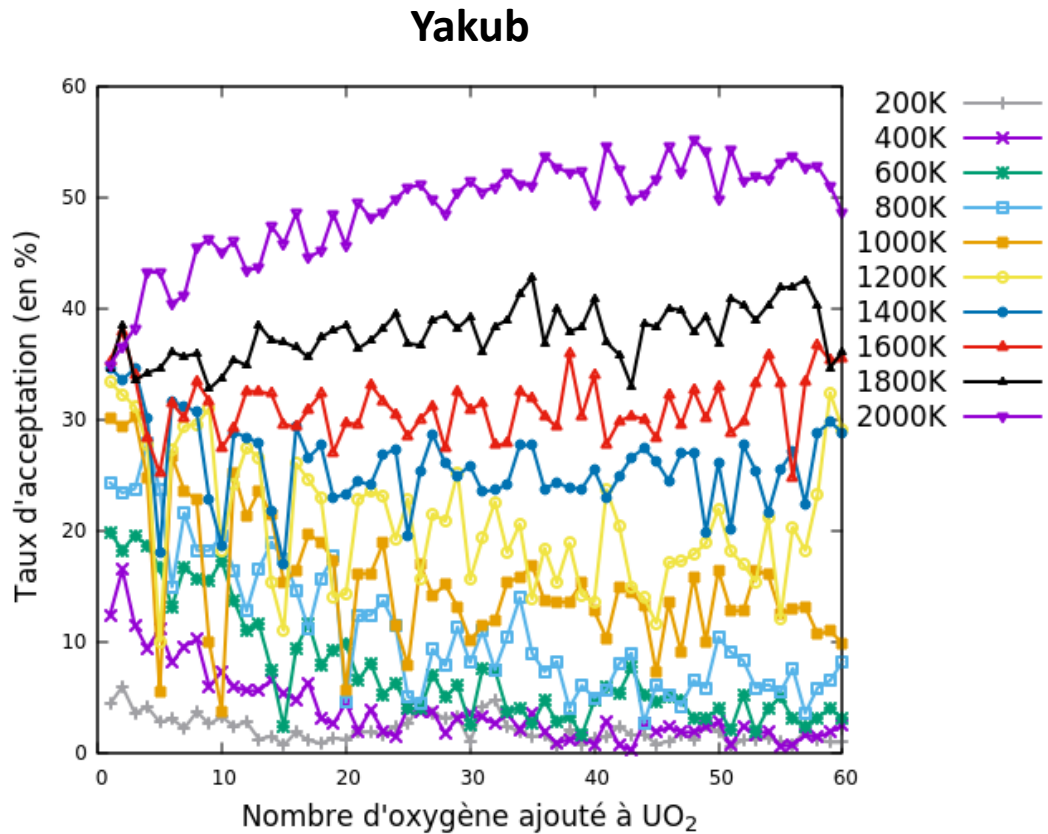


Figure 4.5 : Évolution du taux d'acceptation en fonction de la concentration en oxygène pour le potentiel de Yakub à toutes les températures.

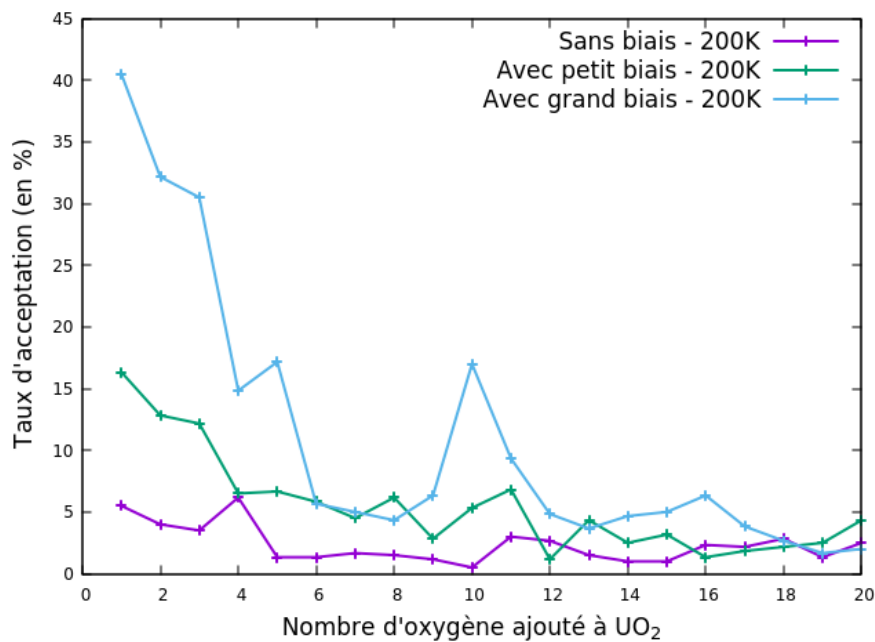


Figure 4.6 : Évolution du taux d'acceptation en fonction de la concentration en oxygène avec le potentiel de Cooper à 200K. Trois versions sont présentées, une sans biais, une avec un faible biais et une avec un biais fort.

#### 4. 3. 4. Discussion

Nous avons vu différents éléments à l'issue de cette étude du potentiel chimique. Tout d'abord, le potentiel de Morelon montre une évolution linéaire à toutes les températures du potentiel chimique. L'absence de tout événement particulier ou de transition de phase avec ce potentiel rejoignent les résultats de stabilité à 0K trouvés dans le Chapitre 1 partie 1.5. Ce potentiel n'est pas adapté pour l'étude des phases sur-stœchiométriques  $\text{UO}_{2+x}$ .

En revanche, les potentiels de Yakub et Cooper permettent eux, de nombreuses observations. Tout d'abord l'algorithme MCC permet de calculer les potentiels chimiques de toutes les concentrations étudiées en fonction de la température. Ces valeurs de potentiel chimique peuvent nous apporter des informations supplémentaires en comparaison avec les calculs de DM.

L'apparition des pics de potentiels sont la preuve d'une réorganisation stabilisante dans nos mailles. Le fait que ces pics soient présents tous les +5 O pointe vers la formation d'agrégat du type COT. Un élément également important à mettre en avant est que ces pics ne sont pas présents à toutes les températures et stœchiométries.

L'événement structural se produisant tous les +5 O permet un gain énergétique qui se traduit par cette chute du potentiel chimique. Pour Yakub, ce gain est visible de 1000K à 1600K jusqu'à +40 O où il diminue. Lorsque la température augmente à 1800K, l'intensité du pic diminue puis devient nulle passé +25 O. Tout comme à 2000K où une absence de pic est notée, il n'y a aucun gain énergétique à cette température qu'elle que soit la stœchiométrie. Le comportement étant à peu de choses près le même avec Cooper.

Nous avons vu dans la partie sur le biais que des taux d'acceptation très faibles sont trouvés aux températures inférieures à 800K. Il peut être supposé qu'un blocage se produit aux basses températures 200K, 400K, 600K et 800K. Les faibles taux d'acceptation limitent l'exploration de l'ensemble des configurations correctement. Ce qui ralentit donc la convergence. Cette absence de convergence peut expliquer la différence de comportement, irrégularités et absences de pics, avec les autres températures. Nous considérons donc dans toute la suite uniquement les températures au-delà de 800K. C'est à partir de cette température le taux d'acceptation est supérieur à 10% pour toutes les stœchiométries en moyenne.

Finalement ces pics de potentiel nous permettent de cartographier les températures et les stœchiométries où un gain d'énergie s'observe. Nous nous intéressons bien entendu dans la suite à l'événement permettant ce gain énergétique. Par souci de lisibilité, nous nous concentrons sur le potentiel de Yakub uniquement, seuls ces résultats sont exposés dans la suite. Les potentiels de Yakub et Cooper ayant des comportements très similaires, nous nous contenterons de notifier le lecteur si les comportements entre ces deux potentiels divergent.

## 4.4. Les agrégats formés dans les structures

Lors des calculs en MCC dès qu'un chemin était accepté la configuration à N+1 atomes qui le constituait était enregistrée. Ceci dans le but de pouvoir étudier les structures des boîtes échantillonnées par le code. Ces structures sont désignées par 'configuration acceptée' dans toute la suite du chapitre.

### 4. 4. 1. Le potentiel de Morelon

Nous commençons par regarder les configurations acceptées avec le potentiel de Morelon. Une analyse de nos boîtes à toutes les températures et stœchiométries permet de dire qu'aucun agrégat à 12 ou 13 oxygène ne se forme, c'est-à-dire les agrégats de type COT. Le mode de détection de ces agrégats est identique à celui décrit dans le chapitre 2 en DM. En allant regarder dans les boîtes, le seul défaut apparaissant est l'interstitiel isolé. Nous présentons en figure 4.7 un exemple de configuration acceptée mettant en évidence ces interstitiels isolés détectés.

Le fait qu'aucun agrégat ne se forme est cohérent avec l'évolution monotone du potentiel chimique qui a été vu précédemment avec ce potentiel. Dans la suite on se concentre uniquement sur les configurations obtenues avec le potentiel de Yakub puisqu'aucun agrégat n'apparaît avec Morelon.

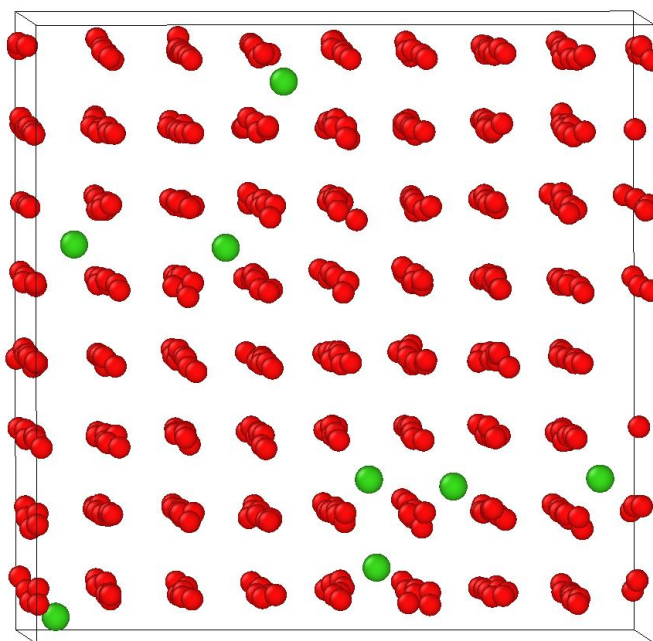


Figure 4.7 : Configuration acceptée au cours du calcul d'équilibration de  $\text{UO}_2$  + 8 atomes d'oxygène à 600K. Seuls les atomes d'oxygène de la boîte sont représentés, les interstitiels d'oxygène détectés sont mis en évidence en vert. Les autres atomes sont en position fluorine et représentés en rouge.

### 4. 4. 2. Le potentiel de Yakub

#### a. Les agrégats détectés

Concernant les configurations acceptées avec le potentiel de Yakub, nous cherchons à détecter les agrégats à 12 et 13 atomes d'oxygène avec la même méthode de détection qu'en DM. Suite à cette

analyse, quatre types d'agrégats sont détectés dans nos structures, des exemples à 1000K sont montrés sur la figure 4.8 :

- Le COT à 13 oxygène, présent sur toutes les images de la figure 4.8. Il nécessite 5 atomes en plus des 8 déjà présents dans la maille.
- Les COT multiples à deux, trois et quatre centres qui ont été présentés dans le chapitre 2. Un COT double est représenté sur la figure 4.8.A. Ici n'est montré qu'un COT double, mais les triple et quadruple sont aussi détectés. Ils nécessitent respectivement 6, 7 et 7 oxygène supplémentaires pour être formés dans la maille (cf partie 2.2.3).
- L'agrégat  $I_4^C$  à 12 oxygène, c'est un COT sans centre, présent sur les figures 4.8.A et B. Il se forme avec un ajout de 4 atomes d'oxygène.
- Des agrégats à 12 oxygène ressemblant à un COT déformé avec un atome en moins, visible sur la figure 4.8.C. Il nécessite aussi 4 atomes supplémentaires pour sa formation.

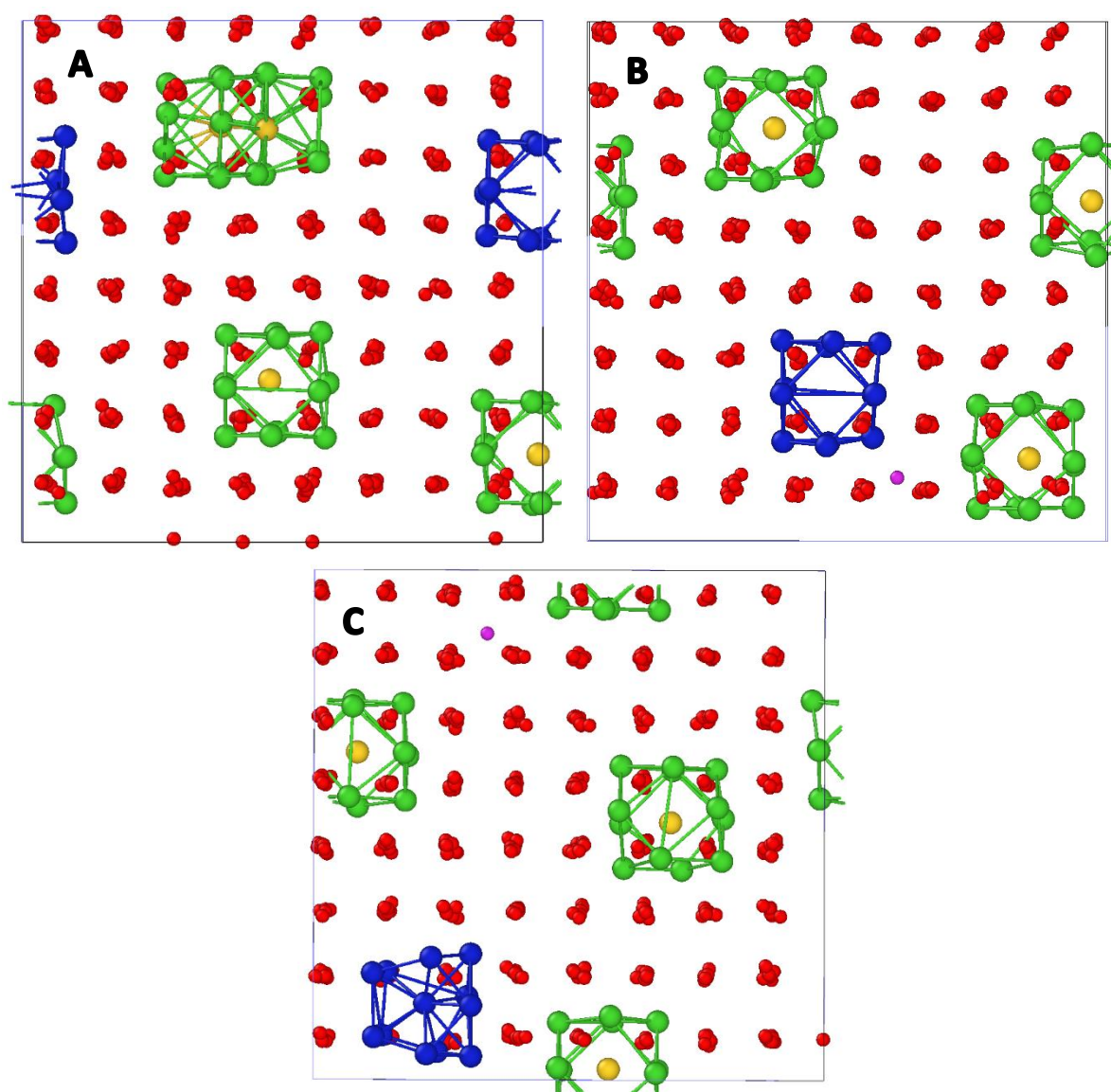


Figure 4.8 : Agrégats détectés dans trois configurations acceptées pour la concentration  $\text{UO}_2 + 20$  oxygène à 1000K avec le potentiel de Yakub. Seuls les atomes d'oxygène sont représentés. Les oxygène en position fluorine sont en rouge. Les COT sont en vert et leur centre est mis en évidence en jaune. Les agrégats à 12 atomes (COT sans centre  $I_4^C$  et COT en formation/déformation) sont en bleu. Et l'interstitiel isolé est mis en évidence en rose sur les images B et C.

En plus de ces 4 agrégats, il arrive qu'un ou plusieurs interstitiels isolés soient détectés. Les images présentées sur la figure 4.8 sont issues des configurations acceptées avec le potentiel de Yakub, mais les 4 agrégats obtenus avec Cooper sont identiques.

Le dernier agrégat évoqué, à 12 atomes d'oxygène, n'a jamais été répertorié parmi les agrégats connus. Ce sont probablement des COT en formation/déformation, nous les comptabilisons dans le décompte des agrégats mais ne passons pas plus de temps à les analyser puisque nous les considérons comme un état intermédiaire. De plus, il sera vu dans la suite que ces agrégats sont assez minoritaires. Le COT est celui apparaissant le plus fréquemment sur les images montrées et aussi en général dans nos structures. Ce qui est cohérent avec les calculs en DM où des COT se formaient.

Dans les images montrées et dans les autres mailles observées aux différentes températures et stœchiométries, seuls ces 4 agrégats décrits apparaissent. Dans l'exemple à 1000K il est visible que tous les autres atomes d'oxygène présents dans la maille sont rangés en position fluorine. L'ensemble des 4 agrégats permettent de rendre compte de tous les atomes d'oxygène ajoutés (avec quelques interstitiels isolés en plus). En faisant les sommes des oxygènes engagés dans les agrégats dans les différentes boîtes, on obtient +20 O dans chaque boîte A, B et C de la figure 4.8. La boîte A par exemple, contient deux COT, un agrégat  $I_4^C$  et un COT à deux centres. Ce qui revient à un ajout de  $5 \times 2 + 4 + 6 = 20$  oxygène, soit exactement le nombre réel ajouté. Pour la boîte B il y a trois COT, un  $I_4^C$  et un interstitiel isolé soit  $5 \times 3 + 4 + 1 = 20$  oxygène. Et dans la boîte C il y a trois COT, un agrégat à 12 oxygène et un interstitiel isolé soit  $5 \times 3 + 4 + 1 = 20$  oxygène de nouveau. Chaque oxygène ajouté dans la maille lors du calcul en MCC se retrouve participant à un des quatre agrégats présentés ou en interstitiel isolé.

#### b. Dénombrement des agrégats

Nous cherchons à dénombrer les agrégats décrits dans la partie précédente. Dans un premier temps, les 4 agrégats sont comptabilisés ensemble comme une somme. Il est à noter que dans cette comptabilisation, un COT multiple compte pour un unique agrégat. La somme de tous ces agrégats présents à chaque configuration acceptée est faite, puis une moyenne sur l'ensemble des configurations acceptées pour une concentration et une température données est effectuée. La figure 4.9 présente, entre autres, le nombre d'agrégats total pour Yakub en fonction de la stœchiométrie. Deux versions sont proposées, une avec les courbes superposées et l'autre où elles sont décalées pour faciliter la lecture.

La première remarque est l'apparition de paliers réguliers. Le palier augmente d'une unité tous les multiples de 5 atomes d'oxygène ajoutés. C'est-à-dire que tous les +5O, un nouvel agrégat est formé. Tout comme le potentiel chimique, l'évolution du nombre d'agrégat varie selon la température et la stœchiométrie.

Les paliers sont nets et réguliers pour les températures allant de 800K à 1600K. À 1800K, les paliers ne sont plus évidents et perdent la régularité d'une incrémentation tous les +5O. Cet effet est marqué seulement à partir de +25 O. La courbe à 2000K diffère des autres. Elle croît continuellement, ne présente pas de paliers et elle augmente quasiment linéairement. Le nombre d'agrégat est bien plus faible à 2000K que celui attendu par rapport au nombre d'oxygène ajoutés et que toutes les autres températures.

Passé l'ajout du 40<sup>ème</sup> atome d'oxygène, les paliers sont moins définis ou plus long, ils ne respectent plus les incrémentations tous les +5 O.

À la concentration +60 O, les évolutions du nombre d'agrégats aux températures 1200K, 1400K et 1600K ont toutes atteintes un total de 12 agrégats. Ce qui est le nombre attendu de COT à cette stœchiométrie qui contient 60 atomes d'oxygène excédentaires. Cela pourrait correspondre à la phase  $U_4O_9$  qui contient 12 COT dans une boîte  $4 \times 4 \times 4$ .

Pour Cooper, le nombre d'agrégats suit la même évolution que Yakub même si un peu moins régulier. De plus, seules les températures 1600K et 1800K arrivent quasiment à un total de 12 agrégats (en moyenne 11.8). Les autres températures sont à 11 ou en deçà.

### c. Étude spécifique des COT

L'agrégat connu dans  $U_4O_9$  étant le COT, nous nous concentrons naturellement sur cet agrégat en particulier. En traçant l'évolution du nombre de COT pour le potentiel de Yakub, une évolution similaire à celle de la somme des agrégats est notée avec une incrémentation régulière tous les +5 O. De même, le nombre de COT est très proches du nombre total d'agrégats.

Tous les multiples de 5 oxygène ajoutés, le nombre de COT augmente d'une unité. En revanche, pour les COT aucun palier ne se forme. Au fur et à mesure de l'ajout des 4 atomes d'oxygène suivant le multiple de 5, le nombre de COT diminue. Et lors de l'ajout du 5<sup>ème</sup> atome d'oxygène, un saut brusque vers l'unité suivante s'opère.

Ce schéma est réitéré pour les températures allant de 800K à 1600K et pour les stœchiométries allant jusqu'à environ +40 O, stœchiométrie à partir de laquelle l'évolution devient irrégulière. Aux hautes températures comme 2000K le nombre de COT n'augmente pas tous les multiples de 5 mais en continu à chaque atome supplémentaire. Le nombre total de COT à 2000K bien inférieur à toutes les autres températures comme le nombre total d'agrégats.

Les COT multiples sont un assemblage des COT. Le dénombrement de ces agrégats est tracé pour Yakub sur la figure 4.9. De nombreux pics apparaissent pour plusieurs stœchiométries, généralement juste avant les multiples de 5. Ces COT multiples ne sont jamais très nombreux, en moyenne toujours inférieur à 2. Leur nombre augmente avec la stœchiométrie. Aux multiples de 5 oxygène ajoutés, pour toutes les stœchiométries et températures inférieures à 2000K, le nombre de COT multiple est quasi nul en moyenne. En particulier à la stœchiométrie +60 O aux températures de 1200 à 1800K où le nombre de COT multiple est égal à 0.

Ces éléments laissent conclure que le nombre total d'agrégat est principalement régi par le nombre de COT ce qui permet de conclure que le COT est l'agrégat majoritaire dans nos boîtes. Globalement, à tous les multiples de 5 oxygène ajoutés, un COT supplémentaire est comptabilisé. Cette affirmation est vraie jusqu'à +40 O et pour les températures allant de 800K à 1600K uniquement, cela a été discuté plus haut.

### d. Discussion

Nous avons pu établir que les 4 agrégats présentés COT,  $I_4^C$ , COT multiples et agrégat à 12 oxygène permettaient de rendre compte de tous les atomes ajoutés. Comme cela a pu être vu dans les images de boîtes montrées, ces agrégats (et les interstitiels isolés) décrivent nos boîtes.

Conformément à notre hypothèse de départ, des COT se forment lors de l'ajout de multiples de 5 oxygène, en accord avec l'évolution du potentiel chimique qui présentait aussi un pic à chaque multiple de 5. Notre hypothèse est validée, un pic de potentiel chimique est bien associé à la formation d'un COT. C'est l'agrégat majoritaire. En faisant la somme des COT et COT multiples avec le potentiel de Yakub sur les figures 4.9 présentées, le nombre total d'agrégats est quasiment atteint, ce qui montre que les agrégats à 12 atomes d'oxygène ( $I_4^C$  et l'autre que l'on a assimilé à un COT en formation/déformation) sont minoritaires et apparaissent peu.

Nous pouvons confirmer que former un COT dans nos structures permet un gain énergétique important. Comme cela a été discuté dans la partie précédente, ce gain énergétique ne se fait que pour certaines températures et stœchiométries. Aux hautes températures, nous avons observé des modifications du comportement du potentiel chimique. Les pics étaient moins intenses, irréguliers voire inexistants. Cela est cohérent avec l'observation du nombre de COT. À 1800K, passé +25 O les paliers sont moins réguliers, tout comme les pics de potentiel. Les COT à cette température ne se forment plus tous les +5 O. De même, à 2000K il n'y a pas d'ajout d'un COT tous les multiples de cinq, l'augmentation est continue, des COT sont néanmoins présents. L'absence de palier pour le nombre de COT à cette température et l'augmentation continue du potentiel chimique sans pic sont cohérentes. L'algorithme MCC permet d'obtenir le domaine de stabilité des COT en fonction de la stœchiométrie et de la température avec le potentiel de Yakub. Les COT sont donc stables jusqu'à 1600K pour des stœchiométries inférieures à +40 O ajoutés, et jusqu'à 1800K pour des stœchiométries inférieures à +25 O ajoutés. Puis, à la température 2000K, plus aucun COT n'est détecté quel que soit la stœchiométrie.

Le nombre de COT diminue entre deux multiples de cinq car en ajoutant des atomes d'oxygène entre ces deux concentrations, ceux-ci ne sont pas suffisamment nombreux pour former un agrégat du type COT nouveau mais peuvent aisément former un COT multiple sur un COT déjà existant dans la maille (cela ne nécessite qu'un oxygène supplémentaire). Plus le nombre d'interstitiel ajouté augmente avant de former un nouveau COT, plus il est probable que l'un d'eux voire plusieurs forment des COT multiples. Une fois ceux-ci formés sur des COT déjà présents, le nombre de COT décroît puisque les COT multiples en sont décomptés. D'où la diminution vue sur les courbes du nombre de COT en figure 4.9 au lieu du palier. Une fois le 5<sup>ème</sup> atome ajouté, ils ont la possibilité de former un COT d'où la diminution du nombre de COT multiple et l'augmentation brusque du nombre de COT : les COT multiples se dissocient et les COT sont de nouveau comptabilisés et un nouvel agrégat COT est formé. Le fait qu'avant un multiple de cinq atomes d'oxygène ajoutés, des COT multiples se forment est probablement un effet de la simulation. Dans nos petites boîtes le nombre d'atome d'oxygène est fixé et dès qu'il est un multiple de 5, les COT sont les agrégats privilégiés et non les COT multiples. Dans la réalité, où la concentration en oxygène varie il y a toujours suffisamment d'oxygène pour former les COT. Il peut être supposé qu'aucun COT multiple n'apparaîtrait. Ce sont visiblement les COT qui sont les plus favorables avec les potentiels de Yakub et Cooper.

Nous pouvons ici faire un lien avec la DM en NVT avec le potentiel de Yakub, qui permettait aussi la formation de COT. Dans les deux cas le nombre de COT formé rend compte de tous les atomes d'oxygène ajoutés. Dans le cas de la DM nous avons étudié 5 concentrations qui correspondaient à des ajouts d'atomes d'oxygène multiples de 5, d'où le fait que seul des COT apparaissaient. Dans le cas du MCC où nous forçons toutes les concentrations en ajoutant un atome à la fois, en plus des COT apparaissaient des COT sans centres et des COT multiples.

Une fois les agrégats présents déterminés et dénombrés il est intéressant d'explorer l'arrangement qu'ils prennent. En particulier l'agrégat COT qui, comme il a été vu, est l'agrégat majoritaire. C'est l'objet de la partie suivante.



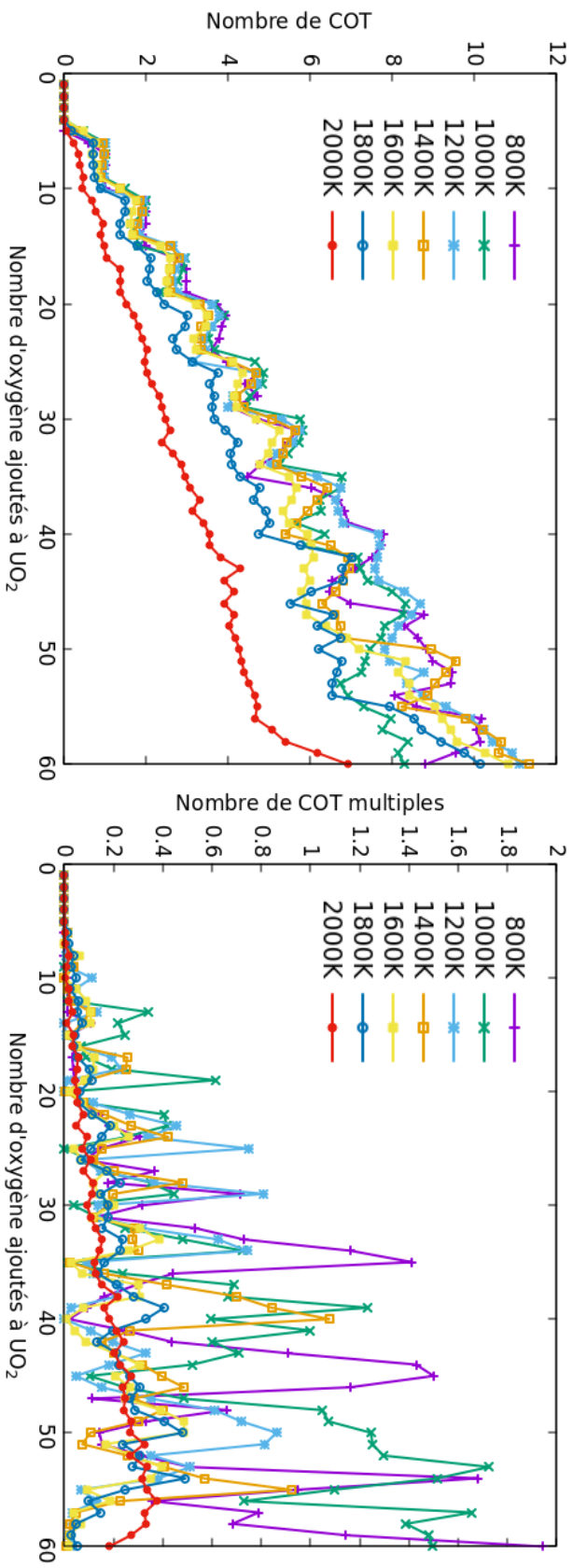
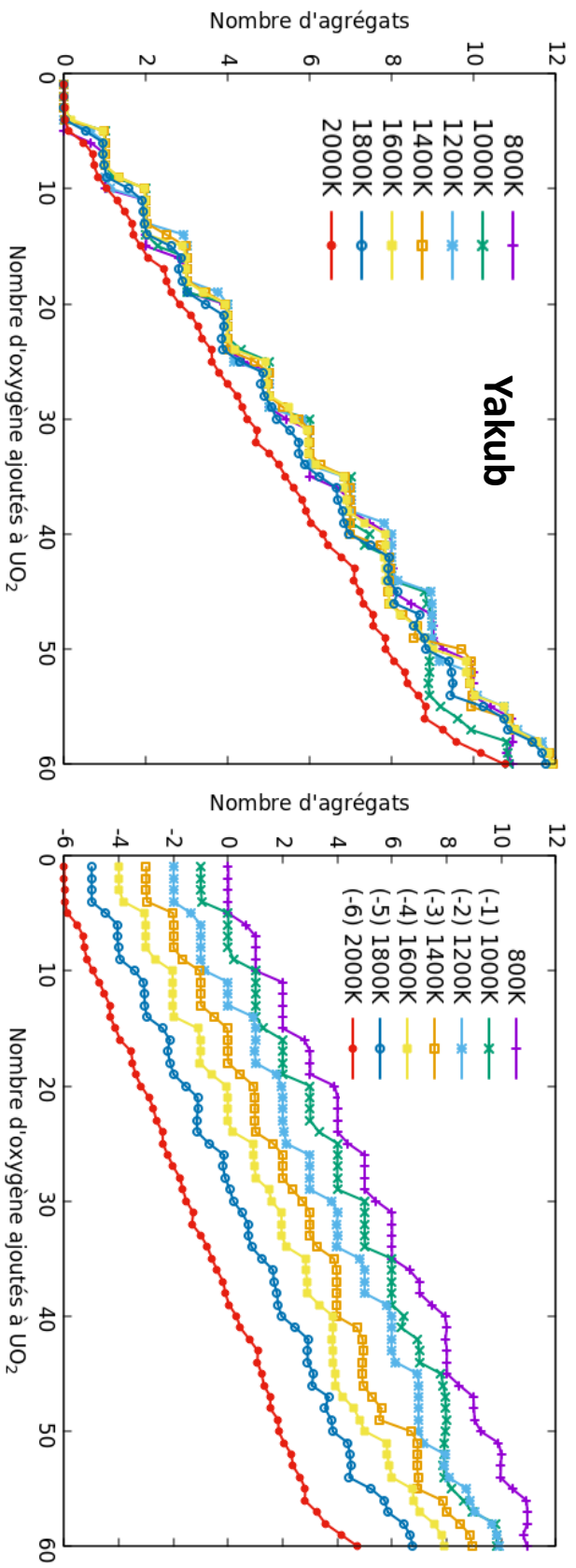


Figure 4.9 : Figures dénombrant des différents agrégats dans les boîtes en fonction de la concentration en oxygène et pour différentes températures pour le potentiel de Yakub. En haut sont représentés les évolutions de la somme des agrégats (COT, COT multiples et agrégat à 12 oxygène), à gauche les courbes sont superposées et à droite décalées pour une meilleure visualisation. En bas à gauche, seuls les COT sont dénombrés et en bas à droite uniquement les COT multiples (double, triple et quadruple).

## 4.5. Arrangement des agrégats

Dans cette partie seuls les agrégats COT sont considérés. Pour étudier l'arrangement de ces COT, nous calculons les distances entre ceux-ci. Pour cela nous considérons les distances centre à centre de tous les COT présents au sein d'une boîte, cela pour toutes les configurations acceptées. L'ensemble des distances permettent ensuite de construire des histogrammes qui sont présentés dans la suite.

### 4. 5. 1. La stœchiométrie $U_4O_9$

#### a. Résultats

Dans un premier temps nous observons la stœchiométrie 2.234, soit après l'ajout des 60 atomes d'oxygène. Les histogrammes des distances entre centres de COT pour ces phases sont tracés en figure 4.10 pour différentes températures. Nous pouvons distinguer trois types de comportement dans ces histogrammes :

- Aux températures 800K et 1000K de nombreux pics sont visibles pour décrire les distances.
- Aux températures 1200K à 1800K, seuls trois pics apparaissent ils sont à  $1.87a_0$ ,  $2.2a_0$  et  $3.35a_0$ . Ces trois pics sont caractéristiques de la phase  $U_4O_9$ .
- À 2000K, les pics restent ceux de 1800K mais un étalement est visible. De plus l'intensité de 1800K et 2000K comparé aux intensités entre 1200K et 1600K est divisée par deux.

L'apparition des distances caractéristiques entre COT de  $U_4O_9$  montre que l'organisation des COT dans la maille obtenue en MCC est identique à celle de  $U_4O_9$ . En observant la figure 4.11 présentant une image de configuration acceptée à 1600K à +600 et l'histogramme des distances entre COT, il est possible de voir que la phase  $U_4O_9$  est obtenue avec ce potentiel. L'arrangement des COT est identique à celui connu pour la phase  $U_4O_9$ , et cela est visible sur l'image présentée et sur l'histogramme. Ceci nous permet de confirmer qu'aux températures entre à 1200K et 1600K, le potentiel de Yakub permet de retrouver la phase  $U_4O_9$ , mais pas aux températures inférieures ou égales à 1000K. L'obtention de cette phase n'est pas surprenante car en accord avec les calculs faits en DM en NVT avec ce même potentiel. Lorsque la stœchiométrie est 2.234, les atomes d'oxygène forme  $U_4O_9$ .

Concernant le potentiel de Cooper, seules les températures 1600K et 1800K permettent de retrouver les pics caractéristiques de la phase  $U_4O_9$  et donc cette même phase avec le même arrangement des COT. Les températures inférieures et celle à 2000K présentent des phases avec un arrangement différent des COT.

#### b. Discussion

Avec les deux potentiels Yakub et Cooper la phase obtenue lors de l'ajout du 60<sup>ème</sup> atome est bien  $U_4O_9$ . Les 12 COT sont formés aux emplacements des sites  $U_4O_9$ . Sur toutes les configurations acceptées, les 12 COT ne sont pas toujours présents, mais même s'il en manque un ou deux, tous les autres sont en sites  $U_4O_9$ . Cela veut dire que le code permet d'échantillonner les configurations de sorte à obtenir la bonne structure recherchée.

Comme il a pu être vu sur la figure 4.9 suivant le nombre de COT multiples, à la stœchiométrie 2.234, aucun COT multiple n'est présent aux températures où la phase  $U_4O_9$  se forme, c'est-à-dire entre 1200K et 1800K, et le nombre de COT est en moyenne supérieur à 11. Tous les atomes d'oxygène ajoutés peuvent et forment des COT. Cela confirme que le COT est l'agrégat le plus favorable mais pas seulement. Cela prouve aussi que l'arrangement spécifique des COT est stabilisant. Nous pouvons supposer que des interactions entre COT respectant cet arrangement sont favorables énergétiquement.

Pour le potentiel de Yakub, à 1800K et 2000K, les pics sur les histogrammes sont toujours ceux de  $U_4O_9$  mais moins intenses. Ils sont aussi plus étalés pour 2000K. En allant explorer les configurations à ces températures et en se basant sur les histogrammes, nous pouvons conclure que les COT se forment quasi exclusivement à des sites  $U_4O_9$ , mais ils ne sont pas au nombre de 12 (cf. figure 4.9). Il y a moins de COT que dans la phase  $U_4O_9$  d'où la plus faible intensité des pics des histogrammes des distances, mais identiques à ceux de la phase  $U_4O_9$ . Comme il a été discuté précédemment, à 1800K et 2000K la formation de COT est moins favorable, cette absence de gain s'observe sur les évolutions de potentiel chimique (pas de chute de potentiel). La phase  $U_4O_9$  n'est donc pas la phase la plus favorable à former à ces températures. Le fait qu'aux températures inférieures ou égales à 1600K nous obtenions la phase  $U_4O_9$  puis qu'à partir de 1800K-2000K elle ne se forme plus pointe vers une transition de phase vers le domaine  $UO_{2+x}$ . Nous obtenons un domaine dans lequel il n'est plus favorable de former des COT ou la phase  $U_4O_9$ . Expérimentalement, ce domaine de transition  $U_4O_9$  vers  $UO_{2+x}$  est détecté à de plus faibles températures autour de 1400K. Avec nos calculs en MCC, l'analyse du potentiel chimique et du nombre de COT nous plaçons cette limite de stabilité à 1800K à la fois pour le potentiel de Yakub et de Cooper. Un lien peut être fait entre cette température de transition et la température en DM en NVT avec le potentiel de Yakub à partir de laquelle le nombre de COT diminue, les deux sont autour de 1800K.

Aux basses températures la phase  $U_4O_9$  n'est pas obtenue. Il a été discuté que c'était le faible taux d'acceptation qui limitait l'exploration de toutes les configurations, et donc l'obtention de la phase en question. Ce qui engendre ce faible taux n'est à ce jour pas déterminé. Est-ce une difficulté à réorganiser la maille ou un blocage dans un état métastable ? Le seuil de température à partir duquel l'exploration des configurations est correcte est de 1200K pour Yakub et 1600K pour Cooper. Ce dernier est élevé mais une meilleure convergence pourrait permettre l'obtention de la phase  $U_4O_9$  à de plus faibles températures, ceci n'a pas été exploré avec notre code par manque de temps.

**Yakub**  
**UO<sub>2</sub> +600**

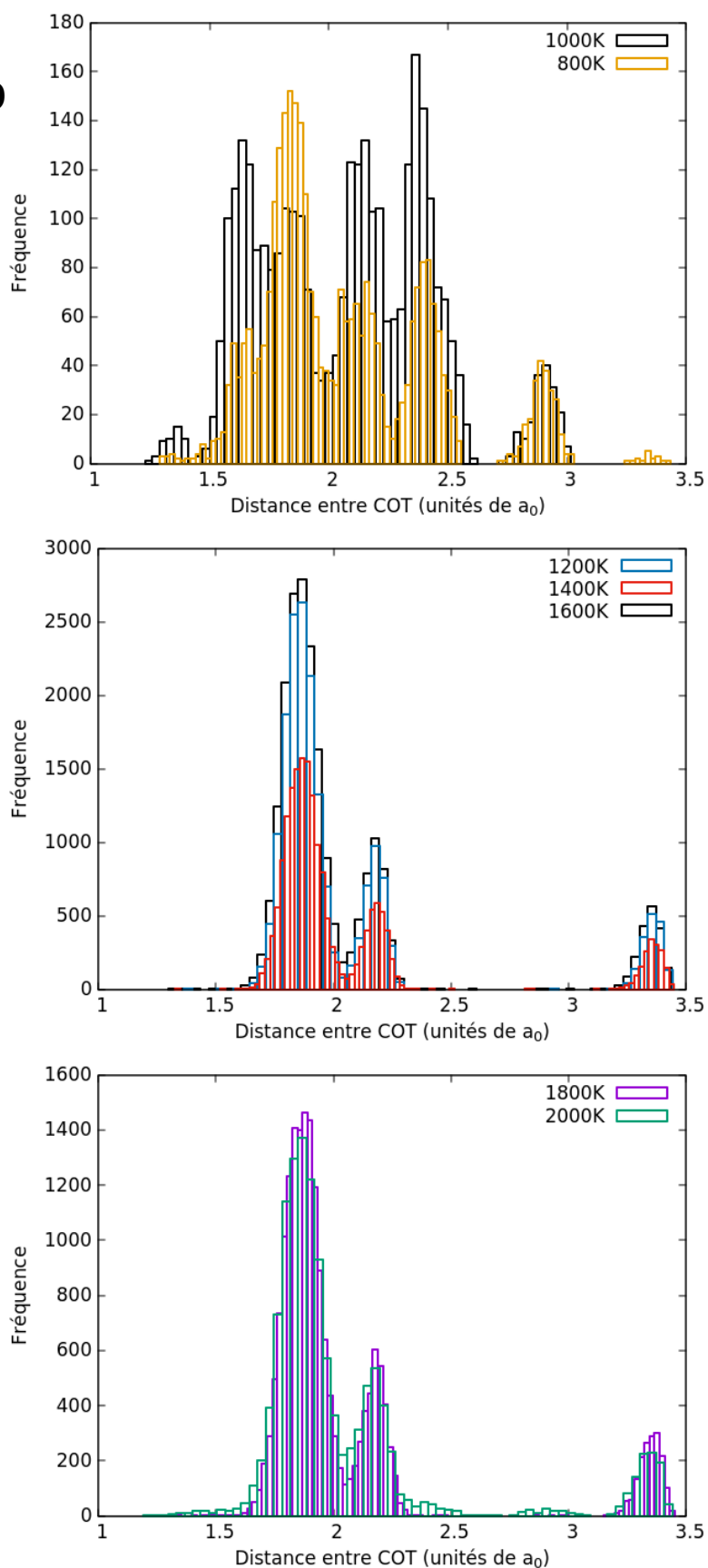


Figure 4.10 : Histogrammes des distances entre centres des COT présents dans les configurations acceptées avec Yakub à la stœchiométrie UO<sub>2.234</sub> ce qui correspond à + 60 atomes d'oxygène pour différentes températures.

### Yakub – 1600K $\text{UO}_2$ +600

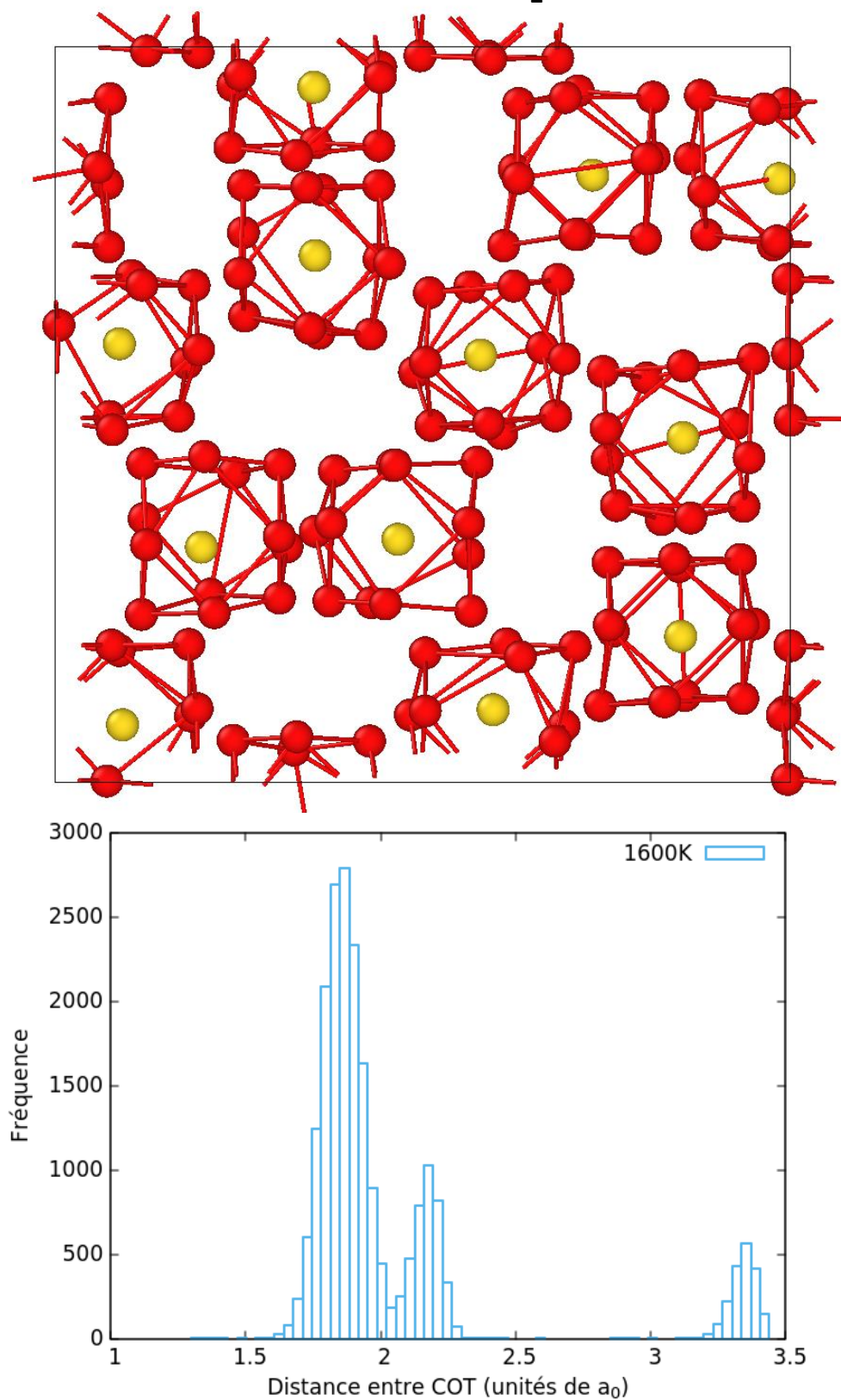


Figure 4.11 : Représentation de l'arrangement des COT de configurations acceptées à 1600K pour le potentiel de Yakub. Sur l'image, seuls les COT sont représentés avec les centres mis en évidence en jaune. En dessous de l'image, l'histogramme des distances entre centres des COT à la même température et concentration est représenté.

## 4. 5. 2. Comparaison aux stœchiométries intermédiaires

### a. Arrangement avant la stœchiométrie $U_4O_9$

Nous avons vu que la phase  $U_4O_9$  se forme pour les deux potentiels empiriques Yakub et Cooper à certaines températures. Nous voulons étudier si la formation de cette phase est progressive au fur et à mesure de l'ajout des atomes d'oxygène ou si elle ne se fait qu'à la stœchiométrie 2.234.

Pour cela nous choisissons d'étudier à différentes stœchiométries pour une température donnée les distances entre COT pour voir s'ils se placent en respectant les distances aux premiers et seconds voisins de  $U_4O_9$ . La température sélectionnée est de 1600K puisqu'à cette température,  $U_4O_9$  est formée pour les deux potentiels empiriques. Les histogrammes des distances entre COT pour les concentrations entre +250 et +550 sont tracés en figure 4.12 avec le potentiel de Yakub.

Il est visible que l'arrangement des COT change à plusieurs reprises avec la concentration. Aux stœchiométries +250, +300 et +350 les histogrammes des distances sont similaires. Les distances observées sont étalées entre  $1.6a_0$  et  $3a_0$ . Pour +300 et +350 le pic le plus intense est autour de  $1.87a_0$ . Puis des distances plus courtes sont détectées pour +40 et +450 (en rouge et noir). Le pic à  $1.87a_0$  se décale vers les petites distances, autour de  $1.7a_0$  ce qui signifie une réorganisation des COT présents dans la maille à ces concentrations. Une nouvelle réorganisation se produit à +500 où le pic principal redevient celui à  $1.87a_0$ . Trois distances caractéristiques sont détectées à cette concentration à  $1.87a_0$ ,  $2.2a_0$  et  $2.4a_0$ . Lorsque la concentration +550 est atteinte, le pic à  $2.4a_0$  disparaît et seuls les pics de la phase  $U_4O_9$  restent. Cela nous laisse supposer qu'avec ce potentiel, les COT réussissent à se placer dans les sites  $U_4O_9$  avant que la concentration ne soit celle de la phase  $U_4O_9$ .

Ceci est confirmé par la figure 4.13 qui montre les COT de la phase +550 (en rouge et vert) et les sites  $U_4O_9$  de la phase +600 (en jaune). Pour Yakub l'arrangement des COT à +550, même si décalés, est identique à la phase  $U_4O_9$ . Cette affirmation est confirmée par la superposition des histogrammes des concentrations +550 et +600. Ils présentent les mêmes pics caractéristiques.

Ces observations sont très similaires aux histogrammes obtenus en DM en NVT avec le potentiel de Yakub avec le système refroidi. Aux concentrations  $UO_{2.2}$  ce qui correspond à +55 O, soit 11 COT et à  $UO_{2.234}$ , qui correspond à +60 O soit les 12 COT, les histogrammes étaient équivalents à ceux de cette partie en MCC. Pour ces deux stœchiométries les COT se plaçaient effectivement en sites  $U_4O_9$ . Ce qui n'était pas le cas pour les plus faibles stœchiométries. De plus, l'histogramme en DM à  $UO_{2.15}$  correspondant à +40 O présente la même organisation des COT qu'en MCC, faisant apparaître des faibles distances à  $1.7a_0$ . L'avantage du MCC est que nous avons étudié toutes les stœchiométries et avons une idée de l'arrangement des COT pour chaque.

Concernant le potentiel de Cooper, les histogrammes pour les concentrations entre +250 et +550 à 1600K sont tous similaires mais ne présentent pas les pics caractéristiques de  $U_4O_9$ , seule l'intensité augmente avec la concentration (davantage de distances car plus de COT). La formation de la phase  $U_4O_9$  avec les COT en sites  $U_4O_9$  ne se produit qu'à +60 O où l'histogramme est différent de toutes les autres concentrations.

**Yakub  
1600K**

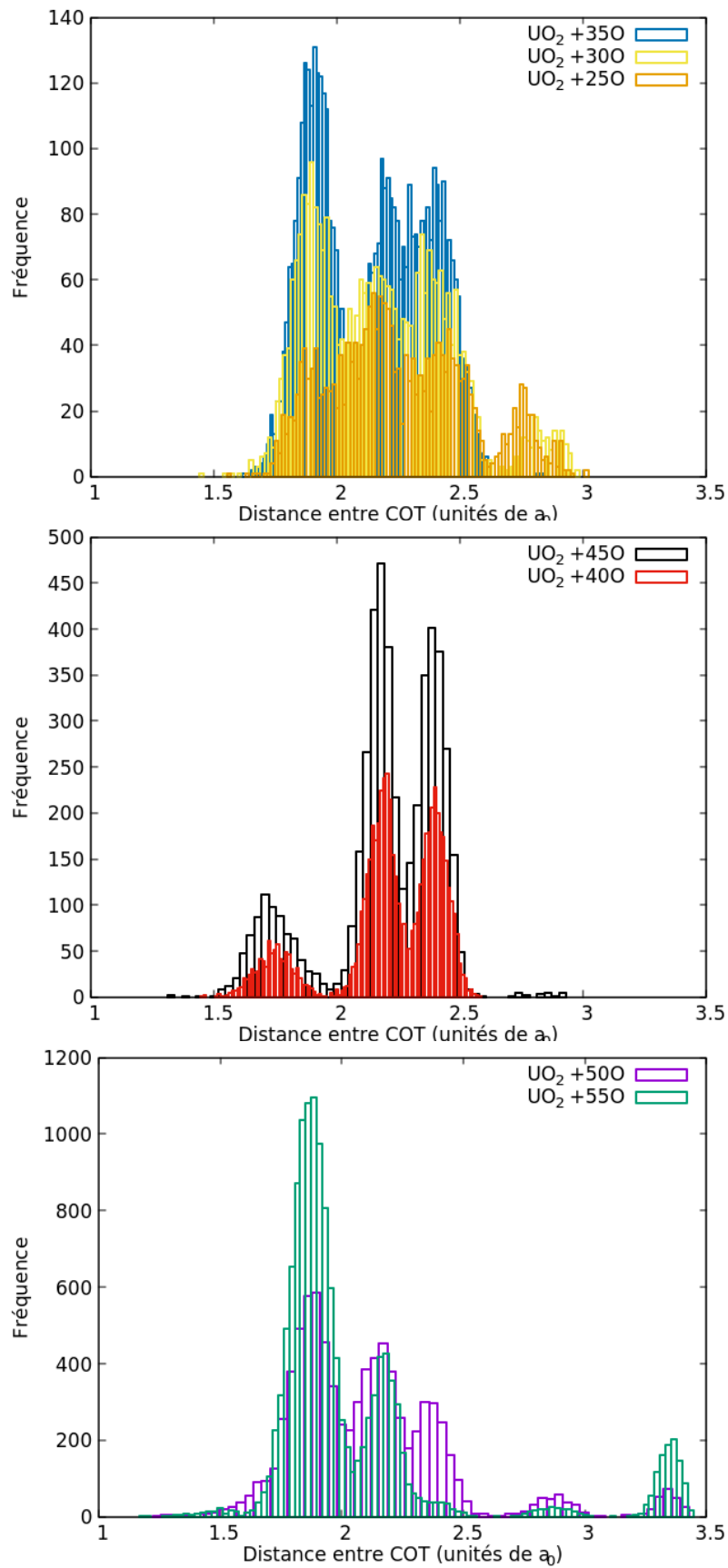


Figure 4.12 : Histogrammes des distances entre centres des COT présents dans les configurations acceptées avec Yakub à la température 1600K et pour différentes concentrations en oxygène.

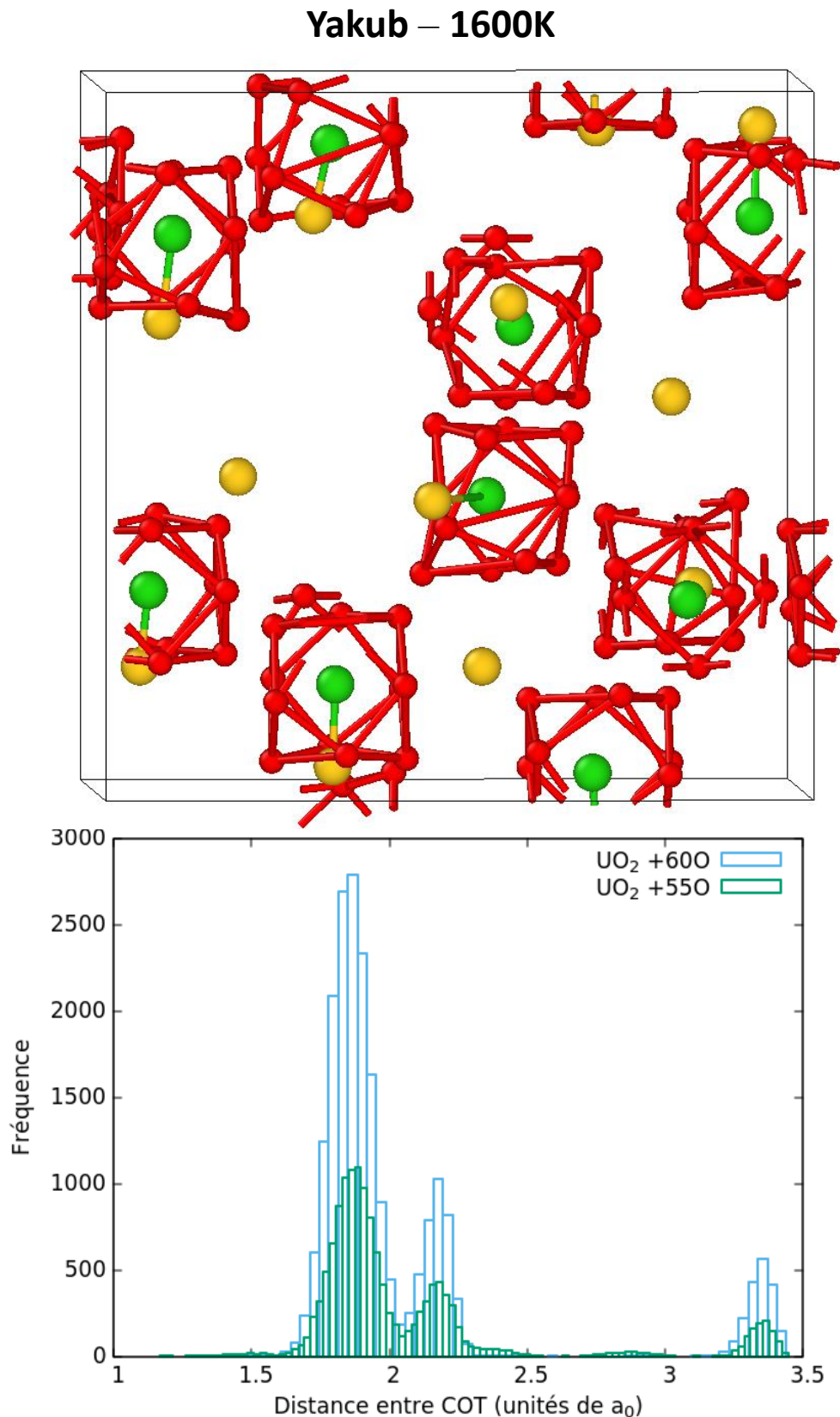


Figure 4.13 : Représentation de l'arrangement des COT d'une configuration acceptée pour la concentration  $\text{UO}_2 + 550$  à 1600K pour le potentiel de Yakub. Les COT sont en rouge et les centres en vert. Les atomes en jaune sont les centres des COT de la stœchiométrie  $\text{UO}_2 + 600$  correspondante. En dessous de l'image, les histogrammes des distances entre centre de COT pour les deux stœchiométries sont présentés.



#### b. Passage aux stœchiométries supérieures à $\text{UO}_{2.146}$

Un point à noter concernant le potentiel de Yakub est que lors du passage à la concentration +40 O, une réorganisation s'opère générant un pic à de courtes distances à  $1.7a_0$ . Il faut attendre +50 O pour que les COT réussissent à se réorganiser en respectant de nouveau la distance minimale de  $1.87a_0$  entre premiers voisins. Cela peut être mis en lien avec les études faites lors du chapitre 2 où, en plaçant les COT aléatoirement et passé  $\text{UO}_{2.146}$  (ce qui correspond à +40 O dans nos boîtes  $4 \times 4 \times 4$ ), l'encombrement stérique bloque la formation de nouveaux COT respectant cette distance. Cela était aussi observé en DM avec le système refroidissant.

Finalement, les COT qui se forment avec le potentiel de Yakub respectent à toutes les concentrations une distance minimale qui est la même que celle de  $\text{U}_4\text{O}_9$ . Une exception pour les concentrations +400 et +450 où des distances plus courtes sont détectées.

Pour Cooper en revanche, seule la phase avec le bon nombre d'oxygène, c'est-à-dire +60 O, permet d'obtenir la phase  $\text{U}_4\text{O}_9$ . Toutes les autres concentrations présentent des COT placés aléatoirement et des histogrammes avec des pics d'intensité croissante avec la concentration qui augmente. Aucune distance minimale spécifique n'est observée.

### 4.6. Conclusion et perspectives

À l'issue de cette étude en MCC la partie du diagramme de phase entre  $\text{UO}_2$  et  $\text{U}_4\text{O}_9$  a pu être explorée en utilisant trois potentiels empiriques à charges fixes, Morelon, Cooper et Yakub. Nous avons pu évaluer le potentiel chimique et explorer les configurations en fonction de la concentration et à toutes les températures.

Aucune transition de phase n'a pu être observée avec les trois potentiels utilisés lorsque la concentration en oxygène variait, mais cela est cohérent avec l'étude de stabilité à 0K du chapitre 1. Tous les potentiels sont plus favorables à l'existence d'une phase  $\text{UO}_{2+x}$  qu'à la démixtion en deux phases  $\text{UO}_2$  et  $\text{U}_4\text{O}_9$  à 0K.

Nous nous sommes intéressés aux configurations explorées par le code, les agrégats qui se forment et leur arrangement dans la maille. Le potentiel de Morelon ne permet pas une étude efficace du matériau sur-stœchiométrique puisqu'aucun agrégat ne se forme. En revanche ceux de Cooper et Yakub présentent des résultats très similaires et intéressants. L'agrégat majoritaire se formant dans ces boîtes est le COT. Un nouveau COT se forme à chaque ajout de 5 atomes d'oxygène dans la maille. Les COT sont les agrégats les plus favorables.

Lorsqu'ils se forment, les COT cherchent à respecter un arrangement particulier. Pour les hautes stœchiométries, supérieures à  $\text{UO}_{2.2}$ , cet arrangement est celui de  $\text{U}_4\text{O}_9$ . Arrivé à l'ajout du 60<sup>ème</sup> atome, la phase  $\text{U}_4\text{O}_9$  est d'ailleurs obtenue avec les deux potentiels, mais seulement pour certaines températures. Aux basses stœchiométries, inférieures à  $\text{UO}_{2.146}$ , les COT ne respectent pas l'arrangement de  $\text{U}_4\text{O}_9$  mais ont en commun une distance minimale entre COT de  $1.87a_0$ . Puis, les stœchiométries intermédiaires présentent des distances plus courtes que les autres, autour de  $1.7a_0$ , dues à l'encombrement stérique.

L'évaluation qualitative du potentiel chimique a permis de déterminer qu'un gain énergétique important était observé lors de la formation d'un COT. Nous avons aussi vu que la formation de COT, pour Yakub et Cooper, est stable jusqu'à environ 1600K et passé cette température il n'y avait plus de chute de potentiel chimique, donc plus de gain. Les variations de potentiels chimique couplées avec les observations des structures nous ont aussi aidé à placer la transition de phase de  $\text{U}_4\text{O}_9$  vers la phase  $\text{UO}_{2+x}$  aux hautes températures qui se produit autour de 1800K.

Tous nos résultats sont cohérents avec les calculs qui avaient été faits en DM en NVT avec le potentiel de Yakub. Nos résultats en MCC ressemblent au système refroidi partant d'interstitiels isolés. Nous supposons cette méthode en MCC plus précise que de la dynamique moléculaire. Elle nous a permis d'obtenir les valeurs des potentiels chimique et d'explorer toutes les structures selon la stœchiométrie et la température. Nous avons pu retrouver la phase  $U_4O_9$  tout comme dans la DM et placer une transition  $U_4O_9$  vers  $UO_{2+x}$ , ce qui n'est pas possible en DM.

Finalement, ce code de MCC peut être considéré comme un bon outil pour explorer les structures et calculer le potentiel chimique. Il est aussi possible qu'en appliquant cette méthode à d'autres systèmes moins complexes ou plus adaptés, la convergence soit améliorée (une étude a été démarrée sur les bulles de Xénon dans  $UO_2$  par une équipe au CEA Cadarache avec le code MCC). Cela permettrait d'obtenir des valeurs du potentiel chimique convergées et une exploration des configurations. Une autre perspective serait d'utiliser ce code avec un potentiel décrivant encore mieux le matériau que les potentiels à charges fixes, comme le potentiel SMTB-Q. Pour cela il faudrait régler les problèmes numériques que nous avons rencontrés lors de l'implémentation du code avec ce dernier potentiel. Puis, s'assurer que le temps de calcul ne soit pas trop long.

# Conclusions et perspectives

Nous avons mené une étude sur le diagramme de phases de l'oxyde d'uranium entre  $\text{UO}_2$  et  $\text{U}_4\text{O}_9$  à l'aide de deux méthodes de modélisation différentes, une en dynamique moléculaire et la seconde en Monte Carlo de Chemins. Nous avons pu aboutir à différentes conclusions. D'une part sur la compréhension du matériau, des différentes phases et des agrégats présents et de leur organisation. D'autre part sur le développement d'une méthode permettant l'exploration des configurations et le calcul du potentiel chimique. Nous revenons sur les résultats principaux de cette thèse et proposons des perspectives à la suite de ce travail.

Dans un premier temps l'étude de la stœchiométrie  $\text{UO}_2$  avec le potentiel SMTB-Q a permis de retrouver la transition superionique se produisant aux très hautes températures et de comparer nos résultats avec d'autres potentiels empiriques. La plupart de nos résultats sont d'ailleurs cohérents à ceux d'autres études théoriques. Nous retrouvons la transition de Bredig marquée par un palier sur la courbe des capacités thermiques autour de 2500K et la diffusion accrue de paires de Frenkel d'oxygène autour de cette même température. Puis, nous avons vu le changement de phase local des atomes d'oxygène passant de cubique simple à hexagonal compact. Cela valide l'utilisation du potentiel à charges variables SMTB-Q pour l'étude du matériau pendant la transition superionique. De plus, nous avons pu éclaircir le fait qu'il n'y a pas de changement de symétrie vers une phase  $P6_3$  lorsque la température augmente.

Ensuite, l'étude en dynamique moléculaire en température avec SMTB-Q nous a permis d'explorer les différentes phases de  $\text{U}_4\text{O}_9$  soit  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . Les agrégats présents ont pu être déterminés et étudiés. Il s'agit des cuboctaèdres dont la géométrie est modifiée au fur et à mesure que la température augmente. Les centres des COT qui étaient orientés à 0K se retrouvent désorientés lorsque la température augmente avec une démarcation nette de désorientation autour de 200K – 300K. Cette désorientation peut expliquer qu'expérimentalement la structure d' $\text{U}_4\text{O}_9$  à basse température soit rhomboédrique : l'orientation des COT entraîne une distorsion de la maille. Passé 300K, les orientations disparaissent ce qui mène à l'apparition d'une boîte cubique. Nos résultats peuvent fournir une explication aux observations expérimentales. Dans la continuité du phénomène de désorientation des centres des COT, nous avons observé une symétrisation globale de l'agrégat. Ceci était de nouveau en accord avec les données mesurées expérimentalement par Cooper et Willis. L'agrégat  $I_5^{CX}$  tend à devenir  $I_5^C$ , c'est-à-dire le COT symétrique, lorsque la température augmente. Nous avons pu lier ces changements de structure des COT, orientation/désorientation des centres et symétrisation de l'agrégat, avec les différentes phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  proposer une description de chacune d'entre elles.

L'analyse des stœchiométries intermédiaires avec les potentiels SMTB-Q et Yakub en dynamique moléculaire en NPT ont permis une comparaison des deux potentiels. Les résultats de DM des deux étaient similaires. Pour les systèmes chauffés, lorsque la température augmente les COT déjà présents dans la maille restent en position fixe jusqu'à une certaine température seuil à partir de laquelle le nombre de COT diminue fortement. Pour les systèmes refroidis partant d'interstitiels isolés, plus la température refroidit plus le nombre de COT formés augmente. Cela jusqu'à la stœchiométrie  $\text{UO}_{2.146}$  à partir de laquelle un encombrement stérique s'opère forçant les atomes d'oxygène à former des nombreux COT multiples qui restent figés dans la maille au fur et à mesure que la température décroît.

Le seul moment où les deux systèmes chauffés et refroidis sont équivalents est aux hautes températures, généralement supérieures à 1400K, ce que nous avons supposé être le domaine monophasé désordonné  $\text{UO}_{2+x}$ . Nous avons conclu à l'issue de cette étude que la DM en NPT comporte de nombreuses limitations pour l'étude de la transition de phases du matériau dû à une diffusion difficile aux basses températures ou aux problèmes d'encombrement stérique.

L'étude faite en NVT avec le potentiel de Yakub nous a permis de voir à quel point les systèmes à pression constante et volume constant étaient différents. En NVT, le nombre de COT reste constant jusqu'aux hautes températures et diminue faiblement de quelques unités passé 1800K. Ce comportement est commun pour toutes les concentrations étudiées. La stœchiométrie  $\text{UO}_{2.234}$  chauffée et refroidie présentent les mêmes caractéristiques que la phase  $\text{U}_4\text{O}_9$ , c'est-à-dire même nombre de COT et même arrangement. Les stœchiométries intermédiaires sont plus difficiles à caractériser étant donné que l'organisation que suivent les COT varie selon la stœchiométrie, la température et le système chauffé ou refroidi en question. Nous n'avons pas pu tirer de conclusion quant à ces phases. Cette étude en NVT permet de dire que le potentiel de Yakub peut former des COT aisément, de même que la phase  $\text{U}_4\text{O}_9$  lorsque le nombre d'atomes d'oxygène est suffisant. L'arrangement suivi par ces COT dépend de la concentration en oxygène. Lorsqu'elle est suffisamment élevée alors ils se placent en sites  $\text{U}_4\text{O}_9$ . Autrement l'arrangement ne peut être généralisé et dépend du système initial et de la température.

Nous avons ensuite passé du temps à développer et implémenter le code Monte Carlo des Chemins pour tenter une meilleure exploration des configurations et le calcul du potentiel chimique. Le fait d'ajouter les atomes un à un permet au code d'échantillonner les configurations et d'explorer l'espace des phases de façon satisfaisante. Nous avons pu voir que des COT se forment dans nos mailles et que cet agrégat est majoritaire. Chaque formation de COT est marquée par une variation brusque du potentiel chimique, ce qui traduit la stabilisation engendrée par cette formation. La structure  $\text{U}_4\text{O}_9$  est obtenue à l'issue des calculs en MCC, tout comme dans les calculs en DM. Des résultats équivalents ont été retrouvés avec les potentiels de Yakub et Cooper. Le potentiel de Morelon, ne formant pas de COT, n'a pu aboutir aux mêmes résultats. Nous revenons plus en détails sur les deux fonctions du code et les résultats associés, l'exploration des configurations et l'évaluation du potentiel chimique.

L'exploration des structures d' $\text{UO}_{2+x}$  à toutes les stœchiométries intermédiaires a pu être conduite, une étude spécifique de l'arrangement des COT en fonction de la stœchiométrie a donc abouti. L'arrangement des COT des stœchiométries intermédiaires est le suivant : en dessous de la concentration  $\text{UO}_{2.146}$  (+40 O), les COT se placent éloignés les uns des autres en respectant la distance minimale observée dans  $\text{U}_4\text{O}_9$  qui est de  $1.87a_0$ . Passé cette concentration, les COT rencontrent un encombrement stérique et s'organisent sans respect de cette distance minimale, un pic apparaît à  $1.7a_0$ . Puis, une fois la quantité d'atomes d'oxygène suffisante, autour de +50 O, les COT parviennent à s'organiser en respectant de nouveau la distance minimale et se placent dans les sites connus  $\text{U}_4\text{O}_9$ . En comparant les résultats du code MCC et ceux en DM avec le potentiel de Yakub, nous concluons que les calculs partant d'interstitiels placés dans la boîte sont les plus similaires aux résultats en MCC.

Lors de nos calculs, nous avons constaté que le temps de convergence permettant d'obtenir une valeur stable et convergée du potentiel chimique était très long. Nous avons dû lancer des calculs courts faute de temps et nos valeurs de potentiel chimique n'étaient alors que qualitatives puisque pas parfaitement convergées. Ces valeurs qualitatives ont pu nous apporter des informations importantes telle que la possibilité de placer une limite de stabilité de formation de COT et de la phase  $\text{U}_4\text{O}_9$ . Passé 1800K, l'ajout de COT n'est plus aussi favorable qu'aux plus basses températures. Cela est marqué par

la disparition des pics de potentiels marquant la formation d'un COT. Tout particulièrement à 2000K où les pics de potentiels sont inexistantes. À cette température, la phase  $U_4O_9$  n'est d'ailleurs pas formée et il y a moitié moins de COT que les 12 attendus. En comparant aux résultats de DM, nous observons aussi que le nombre de COT se met à diminuer autour de la température de 1800K. Nous pouvons avancer que la phase passée 1800K correspond à la phase désordonnée  $UO_{2+x}$ . Le code permet d'obtenir la température de transition de la phase  $U_4O_9$  vers  $UO_{2+x}$  pour les potentiels de Yakub et Cooper.

En conclusion, le code MCC a permis d'obtenir une évolution du potentiel chimique, de placer une limite de stabilité entre les phases  $U_4O_9$  et  $UO_{2+x}$  à 1800K et de décrire la structure des phases intermédiaires.

Nous discutons dans la suite des perspectives pour continuer ces travaux de recherche. La première étape logique à l'issue de ces travaux est de finir de coder l'algorithme MCC en NPT. En effet, il a été vu que les différences de comportement en DM entre NVT et NPT avec Yakub étaient flagrantes. Il serait intéressant de voir si le code MCC en NPT donne des résultats similaires aux calculs de DM en NPT.

Pour pouvoir étudier le diagramme de phases de  $UO_{2+x}$ , il faut un potentiel capable de reproduire la dissociation aux basses températures pour espérer observer la transition de phase  $UO_2 + U_4O_9$  vers  $UO_{2+x}$ .

Nous avons vu que nos potentiels empiriques à charges fixes ne permettent pas cette dissociation à 0K. Le potentiel SMTB-Q qui était notre choix initial pour cette étude, puisque présentant cette dissociation à 0K, n'avait pu être utilisé dû aux problèmes numériques rencontrés. En résolvant ces problèmes et en lançant des calculs MCC avec ce potentiel des informations sur la transition de phase pourraient être obtenues. Cependant, une autre difficulté subsiste : la vitesse de calcul. Nous estimons le temps de calcul en SMTB-Q d'être au moins 30 fois plus long qu'avec le potentiel de Yakub. L'équilibration d'une boîte 4x4x4, de  $UO_2$  à  $U_4O_9$ , sur une unique température, sur 12x2 processeurs en parallèle (systèmes à N et N+1 atomes) nécessiterait plus d'un million d'heures CPU, et surtout prendrait environ 43200 H de temps d'horloge soit approximativement 5 ans de temps réel de calcul. À moins de trouver une façon d'améliorer la convergence, cette option n'est pas applicable pour le moment.

Obtenir un nouveau potentiel empirique permettant une très bonne description du matériau, en particulier de la phase  $U_4O_9$  et présentant la dissociation n'est pas aisé. La plupart des potentiels empiriques sont ajustés sur  $UO_2$ , par manque de données expérimentales et théoriques sur  $U_4O_9$ . Comme il a été vu dans l'introduction, la DFT ne permet pas d'étudier précisément une aussi large structure qu'une maille 4x4x4 d' $U_4O_9$ . Les calculs sont lourds et la phase la plus stable à 0K de  $U_4O_9$  est encore, à ce jour, inaccessible. Ce qui limite donc la quantité de données pour construire un nouveau potentiel empirique.

D'un côté les potentiels simples et rapides à charges fixes ne décrivent pas le matériau correctement aux basses températures (pas de dissociation) d'un autre côté le potentiel SMTB-Q à charges variables qui présente cette dissociation est très lourd.

Une autre méthode d'énergie libre pourrait être implémentée pour améliorer la convergence et permettre l'exploration des phases aux basses températures comme le 'parallel tempering'<sup>58</sup>. Cette méthode consiste à considérer plusieurs boîtes à différentes températures en parallèle. Chaque

système évolue à une température donnée et de temps en temps les configurations entre les températures sont échangées. L'échange est soumis à un test d'acceptation du type Metropolis. De la sorte, une perturbation est introduite dans les basses températures permettant de sortir d'un état métastable dans lequel le système peut être bloqué.

Une dernière perspective est d'appliquer le code à d'autres systèmes plus adaptés, qui convergent dans des temps de calcul raisonnables. Comme il a déjà été évoqué, une équipe à Cadarache tente d'implémenter le code MCC pour l'étude des bulles de xénon dans  $\text{UO}_2$ . Un simple calcul Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique d'insertion/désinsertion d'une particule de xénon présente déjà quelques pourcents d'acceptation, contrairement au système  $\text{UO}_2 + 1 \text{ O}$  qui avait un taux d'acceptation à 0% en MCGC. Nous espérons que le MCC avec ce système aura des taux d'acceptation importants permettant une exploration efficace et une convergence rapide.

En résumé, l'exploration du diagramme de phase de l'oxyde d'uranium entre  $\text{UO}_2$  et  $\text{U}_4\text{O}_9$  présente encore de nombreuses inconnues. Les méthodes complexes comme celle que nous avons développée sont efficaces mais toujours pas adaptées pour des potentiels empiriques trop lourds comme ceux à charges variables. Un nouveau potentiel précis et rapide ou une nouvelle méthode plus performante doit être développé pour espérer avoir une bonne compréhension du matériau et de ses transitions de phases. Le code MCC peut aussi être utilisé à d'autres fins, pour étudier d'autres systèmes.

# Références

1. Higgs, J. D., Lewis, B. J., Thompson, W. T. & He, Z. A conceptual model for the fuel oxidation of defective fuel. *J. Nucl. Mater.* **366**, 99–128 (2007).
2. Liu, X.-Y., Andersson, D. A. & Uberuaga, B. P. First-principles DFT modeling of nuclear fuel materials. *J. Mater. Sci.* **47**, 7367–7384 (2012).
3. Dorado, B. *et al.* First-principles calculations of uranium diffusion in uranium dioxide. *Phys. Rev. B* **86**, 035110 (2012).
4. Dorado, B., Amadon, B., Freyss, M. & Bertolus, M. DFT + U calculations of the ground state and metastable states of uranium dioxide. *Phys. Rev. B* **79**, 235125 (2009).
5. Mei, Z.-G., Stan, M. & Yang, J. First-principles study of thermophysical properties of uranium dioxide. *J. Alloys Compd.* **603**, 282–286 (2014).
6. Andersson, D. A., Lezama, J., Uberuaga, B. P., Deo, C. & Conradson, S. D. Cooperativity among defect sites in  $\text{A O}_{2+x}$  and  $\text{A}_4\text{O}_9$  (  $\text{A} = \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$  ) : Density functional calculations. *Phys. Rev. B* **79**, 024110 (2009).
7. Andersson, D. A., Espinosa-Faller, F. J., Uberuaga, B. P. & Conradson, S. D. Stability and migration of large oxygen clusters in  $\text{UO}_{2+x}$  : Density functional theory calculations. *J. Chem. Phys.* **136**, 234702 (2012).
8. Brincat, N. A., Molinari, M., Parker, S. C., Allen, G. C. & Storr, M. T. Computer simulation of defect clusters in  $\text{UO}_2$  and their dependence on composition. *J. Nucl. Mater.* **456**, 329–333 (2015).
9. Crocombette, J.-P. Influence of charge states on energies of point defects and clusters in uranium dioxide. *Phys. Rev. B* **85**, 144101 (2012).
10. Andersson, D. A., Baldinozzi, G., Desgranges, L., Conradson, D. R. & Conradson, S. D. Density Functional Theory Calculations of  $\text{UO}_2$  Oxidation: Evolution of  $\text{UO}_{2+x}$ ,  $\text{U}_4\text{O}_{9-y}$ ,  $\text{U}_3\text{O}_7$ , and  $\text{U}_3\text{O}_8$ . *Inorg. Chem.* **52**, 2769–2778 (2013).

11. Morelon, N.-D., Ghaleb, D., Delaye, J.-M. & Van Brutzel, L. A new empirical potential for simulating the formation of defects and their mobility in uranium dioxide. *Philos. Mag.* **83**, 1533–1555 (2003).
12. Yakub, E., Ronchi, C. & Iosilevski, I. Thermodynamic model of solid non-stoichiometric uranium dioxide. *J. Phys. Condens. Matter* **18**, 1227–1248 (2006).
13. Cooper, M. W. D., Rushton, M. J. D. & Grimes, R. W. A many-body potential approach to modelling the thermomechanical properties of actinide oxides. *J. Phys. Condens. Matter* **26**, 105401 (2014).
14. Hallil, A., Tétot, R., Berthier, F., Braems, I. & Creuze, J. Use of a variable-charge interatomic potential for atomistic simulations of bulk, oxygen vacancies, and surfaces of rutile TiO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B* **73**, 165406 (2006).
15. Tétot, R., Hallil, A., Creuze, J. & Braems, I. Tight-binding variable-charge model for insulating oxides: Application to TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> polymorphs. *EPL Europhys. Lett.* **83**, 40001 (2008).
16. Soulié, A., Baldinozzi, G., Garrido, F. & Crocombette, J.-P. Clusters of Oxygen Interstitials in UO<sub>2+x</sub> and  $\alpha$ -U<sub>4</sub>O<sub>9</sub>: Structure and Arrangements. *Inorg. Chem.* **58**, 12678–12688 (2019).
17. Soulié, A., Bruneval, F., Marinica, M.-C., Murphy, S. & Crocombette, J.-P. Influence of vibrational entropy on the concentrations of oxygen interstitial clusters and uranium vacancies in nonstoichiometric UO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Mater.* **2**, 083607 (2018).
18. Soulié, A. *et al.* Atomistically-informed thermal glide model for edge dislocations in uranium dioxide. *Acta Mater.* **150**, 248–261 (2018).
19. Fink, J. K. Thermophysical properties of uranium dioxide. *J. Nucl. Mater.* **279**, 1–18 (2000).
20. Hiernaut, J. P., Hyland, G. J. & Ronchi, C. Premelting transition in uranium dioxide. *Int. J. Thermophys.* **14**, 609–612 (1993).
21. Hutchings, M. T. High-temperature studies of UO<sub>2</sub> and ThO<sub>2</sub> using neutron scattering techniques. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **83**, 1083 (1987).
22. Haase, V. *et al.* *U Uranium*. (Springer Berlin Heidelberg, 1986). doi:10.1007/978-3-662-10719-5.



23. Conradson, S. D. *et al.* Local Structure and Charge Distribution in the  $\text{UO}_2$ – $\text{U}_4\text{O}_9$  System. *Inorg. Chem.* **43**, 6922–6935 (2004).
24. Garrido, F., Nowicki, L. & Thomé, L. Channeling investigation of the crystalline structure of  $\text{U}_{4-y}\text{O}_9$ . *Phys. Rev. B* **74**, 184114 (2006).
25. Garrido, F., Hannon, A. C., Ibberson, R. M., Nowicki, L. & Willis, B. T. M. Neutron Diffraction Studies of  $\text{U}_4\text{O}_9$  : Comparison with EXAFS Results. *Inorg. Chem.* **45**, 8408–8413 (2006).
26. Leinders, G. *et al.* Low-Temperature Oxidation of Fine  $\text{UO}_2$  Powders: A Process of Nanosized Domain Development. *Inorg. Chem.* **55**, 3915–3927 (2016).
27. Naito, K., Tsuji, T. & Matsui, T. An electrical conductivity and X-ray study of a high-temperature transition in  $\text{U}_4\text{O}_9$ . *J. Nucl. Mater.* **48**, 58–66 (1973).
28. Desgranges, L., Baldinozzi, G., Simeone, D. & Fischer, H. E. Structural Changes in the Local Environment of Uranium Atoms in the Three Phases of  $\text{U}_4\text{O}_9$ . *Inorg. Chem.* **55**, 7485–7491 (2016).
29. Desgranges, L. *et al.* Characterisation of uranium vacancies in hyper stoichiometric uranium dioxide. *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 2683–2686 (2005).
30. Crocombette, J.-P., Torumba, D. & Chartier, A. Charge states of point defects in uranium oxide calculated with a local hybrid functional for correlated electrons. *Phys. Rev. B* **83**, 184107 (2011).
31. Bruneval, F., Freyss, M. & Crocombette, J.-P. Lattice constant in nonstoichiometric uranium dioxide from first principles. *Phys. Rev. Mater.* **2**, 023801 (2018).
32. Willis, B. T. M. The defect structure of hyper-stoichiometric uranium dioxide. *Acta Crystallogr. Sect. A* **34**, 88–90 (1978).
33. Andersson, D. A., Lezama, J., Uberuaga, B. P., Deo, C. & Conradson, S. D. Cooperativity among defect sites in  $\text{AO}_2 + x$  and  $\text{A}_4\text{O}_9$  (  $\text{A} = \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$  ) : Density functional calculations. *Phys. Rev. B* **79**, 024110 (2009).
34. Chen, Y., Geng, H. Y., Kaneta, Y., Kinoshita, M. & Iwata, S. First principles modeling of stability mechanism of nonstoichiometric uranium dioxide. *Comput. Mater. Sci.* **49**, S364–S368 (2010).

35. Bevan, D. J. M., Grey, I. E. & Willis, B. T. M. The crystal structure of  $\beta$ -U<sub>4</sub>O<sub>9</sub>- $\gamma$ . *J. Solid State Chem.* **61**, 1–7 (1986).
36. Ma, Y. A study of point defects in UO<sub>2+x</sub> and their impact upon fuel properties. (Université d'Aix-Marseille, 2017).
37. Soulié, A. Etude à l'échelle atomique de la plasticité et de la sur-stœchiométrie dans le dioxyde d'uranium. (Université Paris-Saclay (ComUE), 2018).
38. Naito, K. Phase transitions of U<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. *J. Nucl. Mater.* **51**, 126–135 (1974).
39. Belbeoch, B. & Boivineau, J.-C. Changements de structure de l'oxyde U<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. *Bull. Minéralogie* **90**, 558–563 (1967).
40. Cooper, R. I. & Willis, B. T. M. Refinement of the structure of  $\beta$ -U<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. *Acta Crystallogr. A* **60**, 322–325 (2004).
41. Basak, C. B., Sengupta, A. K. & Kamath, H. S. Classical molecular dynamics simulation of UO<sub>2</sub> to predict thermophysical properties. *J. Alloys Compd.* **360**, 210–216 (2003).
42. Potashnikov, S. I., Boyarchenkov, A. S., Nekrasov, K. A. & Kupryazhkin, A. Ya. High-precision molecular dynamics simulation of UO<sub>2</sub>–PuO<sub>2</sub>: Pair potentials comparison in UO<sub>2</sub>. *J. Nucl. Mater.* **419**, 217–225 (2011).
43. Govers, K., Lemehov, S., Hou, M. & Verwerft, M. Comparison of interatomic potentials for UO<sub>2</sub>. Part I: Static calculations. *J. Nucl. Mater.* **366**, 161–177 (2007).
44. Govers, K., Lemehov, S., Hou, M. & Verwerft, M. Comparison of interatomic potentials for UO<sub>2</sub>: Part II: Molecular dynamics simulations. *J. Nucl. Mater.* **376**, 66–77 (2008).
45. Rappe, A. K. & Goddard, W. A. Charge equilibration for molecular dynamics simulations. *J. Phys. Chem.* **95**, 3358–3363 (1991).
46. Noguera, C. *Physics and Chemistry at Oxide Surfaces*. (Cambridge University Press, 1996).
47. Goniakowski, J. & Noguera, C. Electronic structure of clean insulating oxide surfaces II. Modifications of the iono-covalent bonding. *Surf. Sci.* **319**, 81–94 (1994).

48. Fossati, P. C. M., Chartier, A. & Boulle, A. Structural Aspects of the Superionic Transition in AX<sub>2</sub> Compounds With the Fluorite Structure. *Front. Chem.* **9**, 723507 (2021).
49. Hyland, G. Premelting transition in uranium dioxide. *Int. J. Thermophys.* (1993).
50. Desgranges, L. *et al.* What Is the Actual Local Crystalline Structure of Uranium Dioxide, UO<sub>2</sub> ? A New Perspective for the Most Used Nuclear Fuel. *Inorg. Chem.* **56**, 321–326 (2017).
51. Skinner, L. B. *et al.* Molten uranium dioxide structure and dynamics. *Science* **346**, 984–987 (2014).
52. Guthrie, M. *et al.* Thermal expansion in UO<sub>2</sub> determined by high-energy X-ray diffraction. *J. Nucl. Mater.* **479**, 19–22 (2016).
53. Martin, D. G. The thermal expansion of solid UO<sub>2</sub> and (U, Pu) mixed oxides — a review and recommendations. *J. Nucl. Mater.* **152**, 94–101 (1988).
54. Prieur, D. *et al.* Peculiar Thermal Behavior of UO<sub>2</sub> Local Structure. *Inorg. Chem.* **57**, 14890–14894 (2018).
55. Annamareddy, A. & Eapen, J. Disorder and dynamic self-organization in stoichiometric UO<sub>2</sub> at high temperatures. *J. Nucl. Mater.* **483**, 132–141 (2017).
56. Willis, B. T. M. Structures of UO<sub>2</sub>, UO<sub>2+x</sub> and U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> by neutron diffraction. *J. Phys.* **25**, 431–439 (1964).
57. Marinica, M.-C., Willaime, F. & Crocombette, J.-P. Irradiation-Induced Formation of Nanocrystallites with C15 Laves Phase Structure in bcc Iron. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 025501 (2012).
58. *Free Energy Calculations: Theory and Applications in Chemistry and Biology*. vol. 86 (Springer Berlin Heidelberg, 2007).
59. Bennett, C. H. Efficient estimation of free energy differences from Monte Carlo data. *J. Comput. Phys.* **22**, 245–268 (1976).
60. Adjanor, G. & Athènes, M. Gibbs free-energy estimates from direct path-sampling computations. *J. Chem. Phys.* **123**, 234104 (2005).

61. Athenes, M. Conditioning and enhanced sampling schemes for simulating thermodynamic and kinetic properties of condensed matter. (2018).
62. Jarzynski, C. Nonequilibrium Equality for Free Energy Differences. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2690–2693 (1997).
63. Andersen, H. C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *J. Chem. Phys.* **72**, 2384–2393 (1980).
64. Delmas, J.-F. & Jourdain, B. Does Waste Recycling Really Improve the Multi-Proposal Metropolis–Hastings algorithm? an Analysis Based on Control Variates. *J. Appl. Probab.* **46**, 938–959 (2009).
65. Athènes, M. Web ensemble averages for retrieving relevant information from rejected Monte Carlo moves. *Eur. Phys. J. B* **58**, 83–95 (2007).