



**ET MANUFACTURES**  
**« ÉCOLE CENTRALE PARIS »**

**THÈSE**  
présentée par  
**Paul Fossati**

pour l'obtention du

**GRADE DE DOCTEUR**

**Spécialité : Sciences des matériaux**

**Laboratoire d'accueil : LEM**

**SUJET : Contribution à l'étude des propriétés mécaniques du combustible nucléaire : modélisation atomistique de la déformation du dioxyde d'uranium**

**soutenue le : 20 novembre 2012**

**devant un jury composé de :**

**Élisabeth Bouchaud**

**Présidente**

**Hichem Dammak**

**Examineurs**

**Benoît Devindre**

**Frédérico Garrido**

**Jean-Marie Gatt**

**David Rodney**

**Laurent Van Brutzel**

**2012ECAP0045**

Mis en page avec la classe thloria.

## Résumé

Les propriétés mécaniques des combustibles nucléaires sont un problème complexe qui fait intervenir de nombreux mécanismes différents à des échelles diverses. Afin de faire progresser notre connaissance de ce matériau, nous avons effectué des simulations utilisant des modèles de Dynamique Moléculaire. Ces simulations permettent l'étude de différents mécanismes de déformation du dioxyde d'uranium à l'échelle atomique.

Nous avons mis en place une procédure permettant de calculer les chemins de transition entre différents polymorphes de l' $\text{UO}_2$  de manière statique et dynamique. Ces calculs ont confirmé la stabilité des structures fluorine à pression ambiante et cotunnite en compression, vers laquelle une transition reconstructive a été observée. Ils ont aussi montré l'importance de la direction de sollicitation principale pour déterminer la transition activée en tension, soit vers une structure scrutinyite, soit vers une structure rutile.

D'autre part, les propriétés élastiques de l' $\text{UO}_2$  ont été déterminées en température à partir d'une approche multi-modèles. L'accord relatif entre les potentiels existants pour l' $\text{UO}_2$  a été utilisé pour déterminer des paramètres pour des modèles mésoscopiques.

La propagation d'une fissure dans un monocristal a ensuite été étudiée. Lors de ces simulations nous avons mis en évidence l'apparition de phases secondaires en pointe de fissure. Ce mécanisme prédit par les modèles atomistiques pourrait jouer un rôle important lors de la propagation d'une fissure aux échelles supérieures.

Finalement, certaines propriétés des dislocations coin stabilisées dans le cristal  $\text{UO}_2$  ont été étudiées. La structure de cœur de ces dislocations dans différents plans de glissements a été comparée. Leur contrainte critique de glissement en fonction de la température a été calculée. Ces derniers calculs suggèrent un lien direct entre le désordre chimique observé au cœur de dislocations et leur mobilité.

**Mots-clés:** dynamique moléculaire,  $\text{UO}_2$ , déformation, transition de phase, fracture, dislocation, combustible nucléaire

# Abstract

Mechanical properties of nuclear fuel are a complex problem, involving many coupled mechanisms occurring at different length scales. We used Molecular Dynamics models to bring some light on some of these mechanisms at the atomic scale.

We devised a procedure to calculate transition pathways between some  $\text{UO}_2$  polymorphs, and then carried out dynamics simulations of these transitions. We confirmed the stability of the cotunnite structure at high pressure using various empirical potentials, the fluorite structure being the most stable at room pressure. Moreover, we showed a reconstructive phase transition between the fluorite and cotunnite structures. We also showed the importance of the major deformation axis on the kind of transition that occur under tensile conditions. Depending on the loading direction, a scrutinyite or rutile phase can appear.

We then calculated the elastic behaviour of  $\text{UO}_2$  using different potentials. The relative agreement between them was used to produce a set of parameters to be used as input in mesoscale models.

We also simulated crack propagation in  $\text{UO}_2$  single crystals. These simulations showed secondary phases nucleation at crack tips, and hinted at the importance thereof on crack propagation at higher length-scales.

We then described some properties of edge dislocations in  $\text{UO}_2$ . The core structures were compared for various glide planes. The critical resolved shear stress was calculated for temperatures up to 2000 K. These calculations showed a link between lattice disorder at the dislocations core and the dislocations mobility

**Keywords:** molecular dynamics,  $\text{UO}_2$ , deformation, phase transition, fracture, dislocation, nuclear fuel

## Remerciements

Cette étude a été effectuée principalement au centre de Saclay, au Laboratoire de Modélisation de Thermodynamique et Thermochimie du Service de Corrosion et d'étude du Comportement des Matériaux dans leur Environnement. Elle n'aurait pas été possible sans le concours et l'accompagnement de mon directeur de thèse Benoît Devindre et de mon co-encadrant Laurent Van Brutzel, que je remercie tous deux chaleureusement.

De nombreuses autres personnes sont aussi à remercier pour avoir participé à la progression de ces travaux. Parmi celles-ci, Rémi Dingreville et Tim Bartel pour leur collaboration importante qui a permis d'ouvrir de nouveaux horizons. Le Department of Mechanical and Aerospace Engineering du Polytechnic Institute of New York University et le laboratoire national de Sandia m'ont accueilli aux États-Unis pendant plusieurs mois, ce qui a été une expérience très enrichissante et importante.

D'autres ont joué un rôle non moins important, qu'ils soient ici remerciés (dans l'ordre plus ou moins chronologique).

L'étude des transitions de phase aurait été beaucoup moins poussée et plus difficile sans l'aide d'Alain Chartier, qui s'est donné beaucoup de mal pour me donner des cours accélérés de cristallographie, et pour écouter mes idées bizarres tout en m'en donnant d'autres. Jean-Paul Crocombette a été d'un grand secours en acceptant de faire des calculs de DFT. Je remercie aussi Julien Haines pour son éclairage et ses explications sur l'aspect expérimental des transitions de phase.

Emmanuel Clouet m'a été d'une aide précieuse lors des simulations de dislocations en développant le code Babel et en passant du temps à m'en expliquer le fonctionnement. Merci aussi à Christophe Denoual pour nos échanges et discussions, j'ai malheureusement manqué de temps pour mieux en tirer parti.

Un grand merci à l'ensemble du LM2T et à ses étudiants que j'ai côtoyés, Sam, Emily et tous les autres (la liste serait trop longue, mais je n'en pense pas moins). Grâce à eux même les longues matinées d'hiver étaient (parfois) un peu moins grises, et les soirées parisiennes (souvent) plus agréables. *Last but not least*, merci à Léo d'avoir tout fait pour m'empêcher de m'endormir pendant les courtes nuits estivales de rédaction, quand la tentation était grande, et à Justine de l'avoir supporté quand même cela n'a pas suffi.



# Table des matières

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Introduction</b>   | <b>1</b>  |
| <b>1 Propriétés mécaniques du dioxyde d'uranium</b>             | <b>7</b>  |
| 1.1 Combustible nucléaire . . . . .                             | 9         |
| 1.2 Déformation du combustible $\text{UO}_2$ . . . . .          | 10        |
| 1.3 Structure cristalline du dioxyde d'uranium . . . . .        | 17        |
| 1.4 Dislocations . . . . .                                      | 20        |
| 1.4.1 Dans la structure Fluorine . . . . .                      | 21        |
| 1.4.2 Dans l' $\text{UO}_2$ . . . . .                           | 22        |
| 1.5 Problématiques et démarche . . . . .                        | 25        |
| <b>2 Dynamique moléculaire</b>                                  | <b>27</b> |
| 2.1 Boîtes de simulation . . . . .                              | 28        |
| 2.2 Interactions . . . . .                                      | 30        |
| 2.2.1 Potentiels de paires . . . . .                            | 32        |
| 2.2.2 Électrostatique . . . . .                                 | 32        |
| 2.3 Potentiels empiriques pour le dioxyde d'uranium . . . . .   | 37        |
| 2.4 Techniques de simulation en dynamique moléculaire . . . . . | 39        |
| 2.4.1 Statique . . . . .  | 40        |
| 2.4.2 Ensemble micro-canonique . . . . .                        | 41        |
| 2.4.3 Contrôle de la température . . . . .                      | 43        |
| 2.4.4 Contrôle de la pression . . . . .                         | 46        |
| 2.4.5 Contrôle du taux de déformation . . . . .                 | 48        |
| 2.5 Propriétés des systèmes simulés . . . . .                   | 49        |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 2.5.1    | Critères de désordre . . . . .                         | 49         |
| 2.5.2    | Formulation continue . . . . .                         | 54         |
| 2.6      | Codes et paramètres utilisés . . . . .                 | 61         |
| <b>3</b> | <b>Polymorphes et transitions de phase</b>             | <b>63</b>  |
| 3.1      | Méthode de calcul . . . . .                            | 64         |
| 3.2      | Équations d'État . . . . .                             | 67         |
| 3.3      | États de transition . . . . .                          | 72         |
| 3.3.1    | Transition $Fm\bar{3}m \rightarrow Pbcn$ . . . . .     | 72         |
| 3.3.2    | Transition $Fm\bar{3}m \rightarrow P4_2/mnm$ . . . . . | 73         |
| 3.3.3    | Transition $Fm\bar{3}m \rightarrow Pnma$ . . . . .     | 76         |
| 3.3.4    | Diagramme des trajectoires . . . . .                   | 76         |
| 3.3.5    | Commentaires sur la méthode . . . . .                  | 79         |
| 3.4      | Aspects dynamiques . . . . .                           | 80         |
| 3.4.1    | Transition $Fm\bar{3}m \rightarrow Pbcn$ . . . . .     | 81         |
| 3.4.2    | Transition $Fm\bar{3}m \rightarrow P4_2/mnm$ . . . . . | 82         |
| 3.4.3    | Transition en compression . . . . .                    | 83         |
| 3.5      | Synthèse . . . . .                                     | 84         |
| <b>4</b> | <b>Élasticité de l'UO<sub>2</sub> en température</b>   | <b>93</b>  |
| 4.1      | Méthode . . . . .                                      | 94         |
| 4.2      | Effet de la température . . . . .                      | 96         |
| 4.3      | Anisotropie . . . . .                                  | 99         |
| 4.4      | Polycristaux . . . . .                                 | 102        |
| 4.5      | Polymorphes . . . . .                                  | 105        |
| 4.6      | Synthèse . . . . .                                     | 107        |
| <b>5</b> | <b>Fracture</b>  | <b>111</b> |
| 5.1      | Méthode de simulation . . . . .                        | 112        |
| 5.2      | Plan {100} . . . . .                                   | 114        |
| 5.2.1    | Régime initial . . . . .                               | 114        |
| 5.2.2    | Initiation . . . . .                                   | 114        |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 5.2.3    | Propagation . . . . .                                   | 115        |
| 5.3      | Plan $\{110\}$ . . . . .                                | 121        |
| 5.4      | Synthèse . . . . .                                      | 125        |
| <b>6</b> | <b>Plasticité : propriétés des dislocations</b>         | <b>129</b> |
| 6.1      | Fautes d'empilement dans le dioxyde d'uranium . . . . . | 130        |
| 6.1.1    | Simulations . . . . .                                   | 130        |
| 6.1.2    | Surfaces $\gamma$ . . . . .                             | 132        |
| 6.2      | Structures de cœur des dislocations . . . . .           | 134        |
| 6.2.1    | Processus de création des dislocations . . . . .        | 134        |
| 6.2.2    | Description des cœurs . . . . .                         | 138        |
| 6.3      | Contraintes critiques . . . . .                         | 142        |
| 6.3.1    | Simulations . . . . .                                   | 142        |
| 6.3.2    | Évolution en température . . . . .                      | 143        |
| 6.4      | Synthèse . . . . .                                      | 144        |
|          | <b>Conclusions et perspectives</b>                      | <b>147</b> |
| <b>A</b> | <b>Détection des dislocations</b>                       | <b>153</b> |
| A.1      | Représentation atomique . . . . .                       | 154        |
| A.2      | Configurations de référence . . . . .                   | 156        |
| A.3      | Représentation continue . . . . .                       | 160        |
|          | <b>Bibliographie</b>                                    | <b>163</b> |



# Table des figures

|      |  |     |
|------|--|-----|
| 1.1  | Évolution de la microstructure du combustible sous irradiation . . .                   | 10  |
| 1.2  | Constantes élastiques en température . . . . .   | 12  |
| 1.3  | Transition fragile-ductile . . . . .   | 14  |
| 1.4  | Carte des modes de ruptures de l'UO <sub>2</sub> . . . . .                             | 15  |
| 1.5  | Polymorphes de l'UO <sub>2</sub> . . . . .   | 18  |
| 1.6  | Projections particulières de la structure $Fm\bar{3}m$ . . . . .                       | 19  |
| 1.7  | Structures de cœur des dislocations coin $\langle 110 \rangle\{100\}$ dans la fluorine | 23  |
| 1.8  | Structure de cœur des dislocations coin $\langle 110 \rangle\{110\}$ dans la fluorine  | 24  |
| 1.9  | Énergie de cœur des dislocations dans l'UO <sub>2</sub> . . . . .                      | 24  |
| 2.1  | Boîte de simulation type . . . . .   | 29  |
| 2.2  | Conditions aux limites périodiques . . . . .   | 31  |
| 2.3  | Énergie potentielle atomique dans une boîte de simulation . . . . .                    | 51  |
| 2.4  | Paramètre CNP dans une boîte de simulation . . . . .                                   | 53  |
| 3.1  | Méthode de calcul des chemins de transition . . . . .                                  | 66  |
| 3.2  | Courbes énergie-volume pour les polymorphes de l'UO <sub>2</sub> . . . . .             | 68  |
| 3.3  | Évolution des paramètres internes lors de la transition $Pbcn$ . . . . .               | 74  |
| 3.4  | Changements de structure lors de la transition $Pbcn$ . . . . .                        | 75  |
| 3.5  | Changements de structure lors de la transition $P4_2/mnm$ . . . . .                    | 77  |
| 3.6  | Évolution des paramètres internes lors de la transition $P4_2/mnm$ .                   | 78  |
| 3.7  | Trajectoires des différentes structures dans l'espace des configurations               | 79  |
| 3.8  | Evolution de la pression lors d'une transition dynamique $Pbcn$ . . .                  | 87  |
| 3.10 | Evolution de la pression lors d'une transition dynamique $P4_2/mnm$                    | 89  |
| 3.11 | Comparaison du résultat de simulation avec la structure $Pnma$ . . .                   | 90  |
| 3.12 | Transition reconstructive en compression . . . . .                                     | 91  |
| 4.1  | Constante $C_{11}$ en température . . . . .  | 97  |
| 4.2  | Module d'incompressibilité en température . . . . .                                    | 98  |
| 4.3  | Définition des angles d'Euler . . . . .  | 100 |
| 4.4  | Anisotropie du module d'Young d'un monocristal . . . . .                               | 101 |

|      |  |     |
|------|--|-----|
| 4.5  | Comparaison de l'anisotropie des potentiels empiriques . . . . .                                   | 103 |
| 4.6  | Module d'Young d'un polycristal d' $\text{UO}_2$ . . . . .   | 106 |
| 4.7  | Constantes élastiques des polymorphes de l' $\text{UO}_2$ . . . . .                                | 108 |
| 5.1  | Boîte de simulation pour la rupture . . . . .  | 113 |
| 5.2  | Courbe contrainte-déformation en température . . . . .   | 115 |
| 5.3  | Initiation de la propagation dans un plan $\{100\}$ . . . . .                                      | 118 |
| 5.4  | Propagation de fissure dans un plan $\{100\}$ . . . . .  | 119 |
| 5.5  | Effet de la phase secondaire sur les contraintes locales . . . . .                                 | 120 |
| 5.6  | Initiation de la propagation dans un plan $\{110\}$ . . . . .                                      | 122 |
| 5.7  | Nucléation de la phase $\text{P4}_2/mnm$ lors de la propagation de fissure . . . . .               | 123 |
| 5.8  | Propagation de la phase secondaire $\text{P4}_2/mnm$ . . . . .                                     | 124 |
| 5.9  | Propagation de fissure dans un plan $\{110\}$ à 300 K . . . . .                                    | 126 |
| 5.10 | Propagation de fissure dans un plan $\{110\}$ à 1 500 K . . . . .                                  | 127 |
| 6.1  | Simulations pour le calcul des surfaces $\gamma$ . . . . .   | 131 |
| 6.2  | $\gamma$ -surfaces pour les trois plans de glissement $\{100\}$ , $\{110\}$ et $\{111\}$ . . . . . | 133 |
| 6.3  | Boîtes de simulation pour les dislocations . . . . .   | 136 |
| 6.4  | Création d'un dipôle coin $\langle 110 \rangle \{100\}$ . . . . .                                  | 136 |
| 6.5  | Cœurs de dislocations coin . . . . .   | 139 |
| 6.6  | Nombre de défauts des cœurs de dislocations coin . . . . .   | 141 |
| 6.7  | Glissement d'un dipôle de dislocation coin . . . . .   | 142 |
| 6.8  | Contraintes critiques de glissement en température . . . . .                                       | 145 |
| A.1  | Extraction des dislocations d'une boîte de simulation . . . . .                                    | 155 |
| A.2  | Précision de la localisation des dislocations . . . . .  | 157 |
| A.3  | Déplacement des dislocations . . . . .   | 158 |
| A.4  | Détection des grains d'un polycristal . . . . .  | 159 |
| A.5  | Représentation discrète d'une dislocation . . . . .  | 161 |

# Liste des tableaux

|     |   |     |
|-----|---|-----|
| 1   | Principales grandeurs utilisés . . . . .                                  | 6   |
| 2.1 | Paramètres des potentiels empiriques . . . . .                            | 40  |
| 2.2 | Valeurs de références du paramètre CNA . . . . .                          | 52  |
| 2.3 | Valeurs typiques du paramètre CNP . . . . .                               | 53  |
| 2.4 | Ordres de grandeurs des paramètres de simulation . . . . .                | 62  |
| 3.1 | Paramètres des polymorphes de l'UO <sub>2</sub> . . . . .                 | 70  |
| 3.2 | Pressions de transition dans l'UO <sub>2</sub> . . . . .                  | 71  |
| 3.3 | Variations de volumes lors des transitions de phase . . . . .             | 71  |
| 4.1 | Constantes élastiques du dioxyde d'Uranium monocristallin à 300 K         | 96  |
| 4.2 | Évolution des constantes élastiques en température . . . . .              | 99  |
| 4.3 | Module d'incompressibilité des polymorphes de l'UO <sub>2</sub> . . . . . | 107 |
| 6.1 | Énergies de fautes d'empilement . . . . .                                 | 135 |
| 6.2 | Dissociation des dislocations coin . . . . .                              | 137 |
| 6.3 | Nombre de défauts oxygène des cœurs de dislocation . . . . .              | 140 |



# Introduction

Le dioxyde d'uranium ( $\text{UO}_2$ ) est un composant essentiel de l'industrie électro-nucléaire. Il est utilisé comme combustible depuis la première pile atomique développée par Enrico Fermi en 1942. Actuellement, il s'agit du combustible utilisé dans les réacteurs à eau pressurisée, avec le MOX (*Mixed Oxydes*, mélange d'oxydes de plutonium et d'uranium). Son rôle central, ainsi que la recherche de l'amélioration de l'efficacité et de la sûreté de la production d'énergie ont motivé un très grand nombre d'études pendant plusieurs décennies.

La sûreté des réacteurs dépend avant tout de leur capacité à contenir les radio-éléments et à empêcher leur diffusion dans l'environnement, aussi bien en conditions de fonctionnement normales qu'en cas d'accident. Cela inclut la capacité du combustible à garder son intégrité et à retenir ou non certains produits des réactions nucléaires. C'est pourquoi il est nécessaire de comprendre l'évolution du combustible au cours de son utilisation en réacteur et en conditions critiques.

Le comportement mécanique est une partie de ce vaste domaine d'études. La première barrière de confinement est la gaine en alliage de zirconium qui contient le combustible dans le réacteur. Cette gaine étant en contact avec le matériau, son éventuelle rupture dépend en partie des propriétés de ce dernier et les contraintes mécaniques qu'il lui impose.

Les campagnes d'expériences qui se sont succédées ont produit des résultats qui sont utilisés de manière quotidienne dans des codes de calcul à vocation de recherche ou industrielle simulant le fonctionnement de cœurs de réacteurs ou l'évolution du combustible au cours de son cycle de vie. Ces résultats sont disponibles dans de vastes ouvrages de synthèse [1, 2] ou des recommandations [3]. Ces ouvrages sont principalement orientés vers les caractéristiques thermo-mécaniques des matériaux utilisés dans les réacteurs pertinentes d'un point de vue ingénierie.

De plus, ces études ont été faites pour certaines conditions de fonctionnement des réacteurs, en ce qui concerne la pression, la température et le flux d'irradiation. Or, le comportement du matériau aux échelles mésoscopique ou macroscopique cache un grand nombre de mécanismes de déformation qui sont couplés et interagissent entre eux à toutes les échelles. À cause de cette complexité, et de la méconnaissance d'une partie de ces mécanismes se pose la question de la validité d'une extrapolation des caractéristiques du combustible dans ces nouvelles conditions.

D'un point de vue industriel, le changement de conditions est justifié pour des raisons économiques et de sûreté. La recherche d'une optimisation de la production passe par une augmentation de la quantité d'énergie extraite d'une quantité de combustible donnée. Pour cela, deux possibilités sont l'augmentation de la puissance de fonctionnement des réacteurs, et l'allongement de la durée de vie du combustible. En effet, la puissance est liée à la quantité d'atomes fissiles désintégrés pour une période donnée, son augmentation implique donc une production

d'énergie plus importante pour cette période. Cela implique cependant un flux d'irradiation et une température dans le combustible plus importants. Si la durée de vie du combustible est augmentée, cela signifie qu'une proportion plus importante d'atomes fissiles aura eu le temps de se désintégrer au moment où le combustible est retiré du réacteur. Dans ce cas, cela implique une augmentation de la dose d'irradiation que le combustible doit être capable de supporter. Par ailleurs, le comportement du combustible en situations critiques ou accidentelles est considéré comme un problème primordial pour la sûreté des installations. Une telle situation implique potentiellement une augmentation très importante de la température et de la pression dans le réacteur. Il est important de connaître l'effet de ces conditions sur le comportement mécanique du combustible.

Dans ces trois cas, les conditions sont significativement différentes de celles pour lesquelles le combustible est actuellement certifié. Ces raisons, associées à la question de la transférabilité des résultats expérimentaux précédents, ont justifié un grand nombre d'études sur le comportement du combustible d'un point de vue plus fondamental, essayant de découpler et de décrire séparément différents phénomènes liés à la déformation.

Dans ce cadre, les modèles de dynamique moléculaire ont évidemment un rôle important à jouer, depuis les années 1960 [4]. Ces modèles permettent l'accès à des échelles de temps et de longueur — respectivement de la femtoseconde à la nanoseconde et de l'ångström à plusieurs dizaines de nanomètres — encore hors de portée des installations expérimentales, tout en évitant les problèmes liés aux conditions expérimentales comme une haute température, des pressions importantes, la radioactivité, etc. Leur échelle caractéristique est adaptée à la description des phénomènes agissant sur la structure même du cristal et des défauts associés, tout en permettant l'étude de manière dynamique de phénomènes relativement étendus comme par exemple les fissures, dislocations ou joints de grains. L'importance des défauts de structure — dislocations, défauts ponctuels, nano-cavités, etc. — dans la déformation d'un cristal rend la simulation atomistique indispensable, tout particulièrement dans les problèmes liés à l'irradiation, qui produit un très grand nombre de défauts à petite échelle. Les résultats de simulations atomistiques peuvent ensuite être utilisés pour évaluer l'importance relative des différents mécanismes de déformation, ainsi que pour extraire des paramètres utilisables ensuite dans le cadre de modèles à plus grandes échelles. Depuis, un grand nombre de modèles atomistiques se sont succédés ou ont coexisté au fil du temps. Malgré leur importance, les études portant sur la déformation du dioxyde d'uranium à l'échelle atomique sont étonnamment rares, même si elles se développent dernièrement de manière accélérée.

Dans ce contexte, les objectifs de cette étude sont multiples. Premièrement, nous avons donc essayé d'identifier des mécanismes de déformation pertinents pour

la prédiction du comportement du combustible à des échelles plus importantes, dans un souci constant d'apporter des éléments pertinents pour des modèles mésoscopiques ou macroscopiques. De plus, une approche basée sur la modélisation pose à chaque instant la question de la validité des résultats produits et de leur caractère prédictif. Nous avons donc essayé d'avoir une approche multi-potentiels dans un premier temps, qui nous a permis de sélectionner un modèle satisfaisant. Enfin, nous avons constamment essayé de produire en plus de nos prédictions des résultats qui puissent être comparés à des travaux de références publiés, aussi bien expérimentaux que numériques.

La déformation d'un matériau, même à l'échelle atomique, est un domaine excessivement large. Ce travail n'est donc pas une étude exhaustive, mais plutôt un défrichage. Nous nous sommes attachés à l'étude d'un nombre restreint de phénomènes aux implications mésoscopiques potentiellement importantes. L'organisation de ce document reflète cela, chaque chapitre étant plus un point d'entrée alternatif apportant un éclairage sur un phénomène particulier, plutôt qu'un développement linéaire.

Dans un premier temps, nous exposerons les connaissances actuelles concernant la déformation du combustible  $\text{UO}_2$ , et plus spécifiquement des monocristaux. Ensuite, nous introduirons les outils théoriques et numériques utilisés, tels qu'implémentés dans le code de dynamique moléculaire, ou dans le code de post-traitement développé pour l'occasion. Enfin, nous présenterons les résultats originaux de cette étude, qui concernent les changements de structure en déformation, les propriétés élastiques de l' $\text{UO}_2$ , la propagation de fissure, et enfin des résultats sur les propriétés des dislocations.

## Principales notations et grandeurs utilisées

Tout au long de ce document, les conventions suivantes seront utilisées. Les variables scalaires seront notées en italique, les vecteurs en gras et les tenseurs en italique gras sans empattements. Les grandeurs atomiques seront indiqués par une lettre grecque en exposant, les grandeurs se rapportant à l'ensemble d'une boîte de simulation sans exposant. Par exemple,  $U$  est l'énergie interne d'une configuration, et  $U^\alpha$  est celle de l'atome  $\alpha$ . Les grandeurs avec deux lettres grecques en exposant sont des grandeurs se rapportant à une paire d'atomes, comme  $\phi^{\alpha\beta}$  l'énergie d'interaction entre les atomes  $\alpha$  et  $\beta$ .

Les lettres latines minuscules en indices se rapportent aux composantes cartésiennes des vecteurs ou des tenseurs. Par exemple,  $r_i^\alpha$  est la  $i$ -ème composante du vecteur  $\mathbf{r}^\alpha$ , position de l'atome  $\alpha$  dans la boîte de simulation ;  $C_{ijkl}$  est une composante du tenseur d'élasticité  $\mathbf{C}$ . Par ailleurs, la convention de sommation d'Einstein est utilisée pour les indices latins correspondant aux coordonnées cartésiennes, mais

jamais pour les exposants grecs dénotant une grandeur atomique. Ainsi  $F_{ki}F_{kj}$  est équivalent à  $\sum_k F_{ki}F_{kj}$ ; mais  $\mathbf{r}_i^{\alpha\beta}\mathbf{f}_j^{\alpha\beta}$  n'est pas équivalent à  $\sum_\alpha \sum_\beta \mathbf{r}_i^{\alpha\beta}\mathbf{f}_j^{\alpha\beta}$ .

| Symbole   | Grandeur                                   | Unité typique         |
|---|--|-----------------------|
| $\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\sigma}^\alpha$         | Tenseur des contraintes de Cauchy          | GPa                   |
| $\mathbf{C}$  | Tenseur d'élasticité                       | GPa                   |
| $\mathbf{S}$  | Tenseur de souplesse                       | GPa <sup>-1</sup>     |
| $\boldsymbol{\pi}, \boldsymbol{\pi}^\alpha$               | Tenseur des contraintes de Piola-Kirchhoff | GPa                   |
| $\mathbf{F}, \mathbf{F}^\alpha$                           | Tenseur gradient de déformation            | -                     |
| $\mathbf{E}, \mathbf{E}^\alpha$                           | Tenseur des déformations de Green-Lagrange | -                     |
| $\mathbf{H}$  | Matrice de forme                           | Å                     |
| $\mathbf{I}$  | Tenseur identité                           | -                     |
| $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$                      | Vecteurs de la boîte de simulation         | Å                     |
| $\mathbf{r}, \mathbf{r}^\alpha, \mathbf{r}^{\alpha\beta}$ | Position                                   | Å                     |
| $\mathbf{f}, \mathbf{f}^\alpha, \mathbf{f}^{\alpha\beta}$ | Force                                      | u·Å·ps <sup>-2</sup>  |
| $\mathbf{v}, \mathbf{v}^\alpha$                           | Vitesse                                    | Å·ps <sup>-1</sup>    |
| $U, U^\alpha$   | Énergie interne                            | eV                    |
| $G$   | Enthalpie libre                            | eV                    |
| $E_c, E_c^\alpha, E_c^{\alpha\beta}$                      | Énergie potentielle électrostatique        | eV                    |
| $\phi, \phi^\alpha, \phi^{\alpha\beta}$                   | Énergie potentielle non-coulombienne       | eV                    |
| $\phi_c, \phi_c^\alpha$                                   | Potentiel électrostatique                  | eV·e <sup>-1</sup>    |
| $E_k, E_k^\alpha$   | Énergie cinétique                          | eV                    |
| $T$   | Température                                | K                     |
| $t$   | Temps                                      | ps                    |
| $n^\alpha$  | Nombre d'atomes voisins                    | -                     |
| $V, V^\alpha$   | Volume                                     | Å <sup>3</sup>        |
| $B$   | Module d'incompressibilité                 | GPa                   |
| $Y$   | Module d'Young                             | GPa                   |
| $Q^\alpha$  | Paramètre CNP                              | Å <sup>2</sup>        |
| $C^\alpha$  | Paramètre de centro-symétrie               | Å <sup>2</sup>        |
| $\mu$   | Module de cisaillement                     | GPa                   |
| $\nu$   | Coefficient de Poisson                     | -                     |
| $\rho$  | Densité de masse                           | u·Å <sup>-3</sup>     |
| $q, q^\alpha$   | Densité de charge, charge électrique       | e·Å <sup>-3</sup> , e |
| $m^\alpha$  | Masse                                      | u                     |
| $\delta(\mathbf{r})$                                      | Distribution de Dirac                      | -                     |
| $\mathcal{L}$   | Lagrangien                                 | eV                    |
| $\mathcal{H}$   | Hamiltonien                                | eV                    |
| $\Phi$  | Énergie potentielle                        | eV                    |
| $\mathbf{q}$  | Coordonnées généralisées                   | Å                     |
| $\mathbf{p}$  | Impulsions généralisées                    | -                     |

TABLE 1 – Principales grandeurs utilisées au cours de cette étude

# Chapitre 1

## Propriétés mécaniques du dioxyde d'uranium

La question du comportement mécanique du combustible s'est posée tôt dans l'histoire du nucléaire civil. Cependant, les travaux se sont longtemps portés sur les effets des impuretés, des tailles des grains dans des polycristaux, de la porosité, etc.

Si le poids économique et stratégique de l'électricité nucléaire a fait du dioxyde d'uranium un des matériaux les plus étudiés à partir des années 1950, tous les résultats expérimentaux ne sont pas du même intérêt quant à la physique des phénomènes groupés sous le terme « comportement mécanique ». L'importance de la motivation industrielle, la difficulté d'obtenir des échantillons monocristallins purs et les limites des installations expérimentales fait que l'intérêt s'est porté sur le comportement des pastilles de combustible en général. Ce comportement macroscopique est en fait la résultante d'un grand nombre de phénomènes d'origines diverses et qui interviennent à des échelles de longueur très différentes. L'évolution des techniques de fabrication de pastilles et des outils expérimentaux rendent difficiles les tentatives d'interprétation d'un résultat donné quand on essaye de le confronter avec les valeurs de référence. En effet, de nombreux résultats expérimentaux ne mentionnent pas la stœchiométrie du matériau testé ou les précautions prises pour éviter une sur-stœchiométrie. Il a été montré que de nombreuses propriétés dépendent du ratio oxygène/uranium, comme la contrainte d'écoulement [5], le comportement en compression [6, 7] ou la déformation plastique [8].

De plus, les études sur les monocristaux de dioxyde d'uranium se sont raréfiées à partir de la fin des années 1970. La plupart des résultats expérimentaux utilisables aujourd'hui sont principalement de deux ordres. On peut utiliser des données de référence issues de revues ou de recommandations [2, 9–11]. Ces revues représentent une somme remarquable de travail en intégrant une grande quantité de résultats expérimentaux disparates pour en tirer un comportement moyen utilisable pour l'élaboration de spécification des réacteurs. Par construction, elles contiennent principalement le comportement moyen des polycristaux dans des conditions qui ne sont pas toujours contrôlées. Par ailleurs, des observations concernant certains phénomènes plus isolés sont disponibles, comme par exemple pour les dislocations. Dans ce cas, ces indications sont précieuses, principalement parce qu'elles seraient excessivement difficiles à obtenir aujourd'hui. Elles permettent d'avoir une indication sur le comportement de nos modèles numériques.

Dans ce premier chapitre, après une description succincte du combustible nucléaire  $\text{UO}_2$ , nous essayerons de dresser un tableau des résultats expérimentaux pré-existants concernant son comportement mécanique. Ensuite, nous décrirons sa structure cristalline, puis nous aborderons le comportement connu des dislocations.

## 1.1 Combustible nucléaire

Les pastilles de combustibles destinées à une utilisation dans un réacteur à eau pressurisée se présentent comme de petits cylindres gris, d'environ un centimètre de long pour cinq millimètres de diamètre. Ces pastilles sont faites d'un polycristal de dioxyde d'uranium, obtenu le plus souvent par frittage à partir de poudres. Elles doivent avoir notamment une bonne résistance à l'irradiation, une bonne stabilité dans une gamme de température raisonnable incluant le domaine de température de fonctionnement des cœurs de réacteurs nucléaires, et un relâchement des gaz de fission bas. Ces objectifs se heurtent à des contraintes d'ordre économique et industriel, comme l'intégration des pastilles dans un cycle qui va de l'extraction du minerai à l'entreposage des déchets dans des colis, en passant par le retraitement et la séparation des radio-éléments.

Le processus de fabrication est basé sur la formation de poudre d' $\text{UO}_2$ , à partir d' $\text{UF}_6$  gazeux obtenu à la fin de l'enrichissement en uranium 238. Cette poudre est dosée, compactée, puis broyée pour obtenir des grains de taille satisfaisante. Elle est éventuellement mélangée avec de la poudre de  $\text{PuO}_2$  pour la fabrication de pastilles de combustible mixte MOX. Les poudres sont transformées en pastilles par pressage, puis subissent un traitement thermique dans un four continu sous atmosphère d'hydrogène, à 1 740 °C. Ensuite, elles sont rectifiées par meulage pour parfaire leur aspect cylindrique. Finalement, les pastilles sont empilées dans des gaines en alliage de zirconium. Ces gaines sont mises sous pression d'Hélium, bouchées et groupées en assemblages. Ce procédé est appelé *double cycle normal* (DCN).

Au cours de son utilisation dans un réacteur, une pastille de combustible subit des modifications très importantes de sa micro-structure (fig. 1.1). Presqu'immédiatement, l'élévation de température brusque au centre de la pastille cause un choc thermique et l'apparition de fissures. Ensuite, ce gradient thermique et l'irradiation continue provoquent des modifications importantes dans la forme et la taille des grains du polycristal. On observe tout au long de l'utilisation du combustible la formation d'une cavité au centre de la pastille, qui se remplit de gaz en provenance du reste du matériau. Autour de cette cavité, le combustible se ré-organise pour former des grains allongés disposés de manière radiale. Dans les parties plus éloignées du centre, une structure nano-cristalline particulière se forme après une irradiation importante (*high-burnup structure*). Simultanément, des défauts d'irradiation sont produits de manière continue dans tout le matériau par les réactions de fission ou de désintégration. En outre, ces réactions provoquent l'apparition d'espèces chimiques absentes dans le combustible neuf, parmi lesquelles on peut noter des gaz de fission (hélium, argon, xénon) et des actinides mineurs. La chaleur permet aussi une guérison progressive du matériau, faisant disparaître progressivement une partie des fissures apparues lors du choc thermique initial.

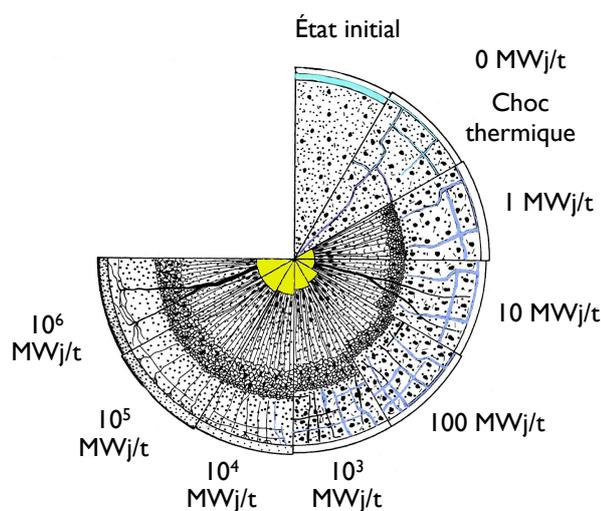


FIGURE 1.1 – Évolution de la structure d'une pastille de combustible avec le taux de combustion (exprimé en mégawatt-jour par tonne de combustible) dans un réacteur à eau pressurisée. On note la fracturation du matériau dès sa mise dans le réacteur, puis la croissance de la cavité centrale et des grains colonnaires qui l'entourent, et enfin la diminution de la taille des grains au bord de la pastille.

À l'échelle de la pastille, les fissures sont excessivement importantes, puisqu'elles permettent au gaz de fission de s'échapper du cristal vers le milieu environnant.

La gaine qui entoure les pastilles est la première barrière de confinement qui évite la dispersion des éléments radioactifs dans le caloporteur. Elle joue donc un rôle primordial en terme de sécurité et de sûreté, et son intégrité doit être garantie dans les conditions normales d'utilisation, et autant que possible dans des conditions accidentelles. À ce titre, un grand nombre d'études sont menées sur le comportement de la gaine et sur l'interaction entre les pastilles et la gaine. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés plus précisément au comportement du combustible lui-même, qui est une partie importante de ces problématiques.

## 1.2 Déformation du combustible $\text{UO}_2$

Les propriétés mécaniques des pastilles de combustible sont déduites de deux types de tests mécaniques. Le premier est un test où l'on impose la contrainte appliquée au matériau, et où l'on mesure sa vitesse de déformation (test de fluage), dans le deuxième type, c'est au contraire la vitesse de déformation qui est imposée, et la contrainte en résultant qui est mesurée (test d'écroutissage). Un grand nombre

de tests a été fait sur des polycristaux de dioxyde d'uranium depuis les années 1960. Ils s'agit de tests de flexion [12–15], ou le plus souvent de compression [16, 17].

Avant la rupture, le matériau peut avoir deux types de comportements généraux, élastique ou viscoplastique. Dans le premier cas, l'énergie mécanique fournie à l'échantillon par la sollicitation mécanique n'est pas dissipée mais stockée dans le cristal sous forme d'un allongement des liaisons atomiques. Cela se traduit macroscopiquement par une relation linéaire entre la déformation et la contrainte, ainsi que par un retour à l'état initial sans endommagement lorsque la sollicitation disparaît. Dans le second cas, l'énergie est partiellement dissipée par une déformation impliquant des ruptures de liaisons et des réorganisations de la structure cristalline. Ces déformations sont alors irréversibles, et l'échantillon contient des dommages résiduels après l'arrêt de la sollicitation.

Le comportement élastique est caractérisé par les coefficients de proportionnalité entre les éléments du tenseur des déformations et ceux du tenseur des contraintes (constantes élastiques). Ces valeurs sont des constantes du matériau, et s'expriment sous la forme du tenseur d'élasticité  $\mathbf{C}$  d'ordre 4 tel que

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{C} \otimes \boldsymbol{\varepsilon} . \quad (1.1)$$

Il existe très peu de données sur les constantes élastiques des monocristaux en température, une des rares courbes disponible est celle de la figure 1.2.

À cause de la symétrie cubique du cristal, le dioxyde d'uranium monocristallin a seulement trois constantes élastiques indépendantes, par convention  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  (en utilisant la notation de Voigt, sachant que  $C_{11} = C_{1111}$ ,  $C_{12} = C_{1122}$  et  $C_{44} = C_{2323}$ ). Cette courbe montre une évolution monotone de ces trois constantes, le maximum étant atteint pour la plus basse température. Cependant, au-delà de cette simple décroissance, on peut observer deux points d'inflexion, respectivement autour de 1 500 K et 2 300 K. Ces points d'inflexion semblent être présents pour les trois constantes élastiques, mais sont particulièrement visible dans le cas de  $C_{11}$ .

Le comportement plastique peut être causé par différents mécanismes. On parle de fluage stationnaire quand il s'agit d'une déformation plastique lorsque la contrainte imposée à l'échantillon est constante. Les mécanismes de fluage dépendent des conditions de contrainte et d'irradiation. Sans irradiation, on parle de fluage thermique, qui est d'autant plus important que la température est élevée. Il comporte deux régimes, avec des mécanismes associés différents selon le niveau de contraintes [20]. Aux faibles contraintes, il s'agit d'un fluage par diffusion de défauts ponctuels lacunaires en volume (fluage de type Nabarro), créés ou absorbés aux joints de grains. Aux fortes contraintes, un autre type de fluage devient prépondérant, utilisant principalement le mouvement de dislocations, dont le com-

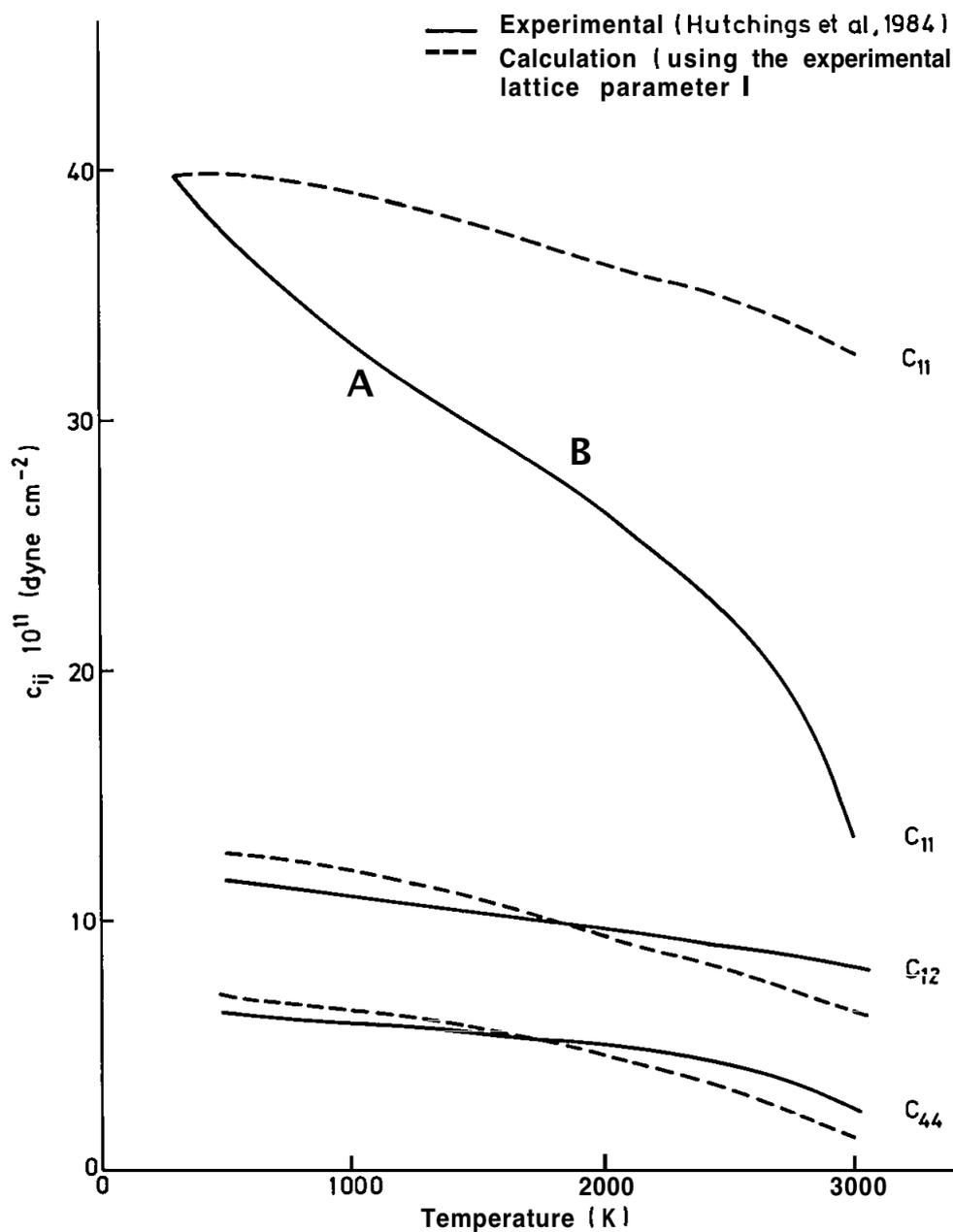


FIGURE 1.2 – Constantes élastiques d'un monocristal d' $\text{UO}_2$  en température. La figure montre les données issues des expériences d'Hutchings et coll., et est reprise de [18]. Le modèle utilisé pour les calculs en traits discontinus est un dérivé du potentiel original de Catlow [19] basé sur des ions déformables. Bien que les constantes élastiques décroissent avec la température, on note la présence des points d'inflexion A et B, particulièrement visibles sur la courbe de  $C_{11}$ .

portement sera traité plus loin dans ce chapitre.

Lorsque la sollicitation devient suffisamment importante lors d'un essai mécanique, le matériau se rompt de différentes manières. A basse température, la rupture est généralement fragile, et se fait par clivage aux faibles contraintes, et par rupture dynamique aux plus fortes contraintes. Lors d'une rupture fragile, le matériau ne subit pas de déformation plastique. Cela se traduit sur une courbe contrainte-déformation par une linéarité de la contrainte jusqu'au point de rupture (fig. 1.3). Au contraire, lors d'une rupture ductile, le matériau subit une déformation plastique qui permet généralement des déformations plus importantes que dans le cas fragile.

Ces différents mécanismes sont représentés de manière synthétique sur la carte de rupture [21] (fig. 1.4). Elles permettent de visualiser simplement les grands domaines de contrainte et de température dans lesquelles la rupture est due à un mécanisme particulier. Des expériences de flexion trois [12] et quatre points [13] ont montré l'existence de deux températures de transition. La première, notée  $T_c$  marque la limite entre le domaine purement fragile à basse température (*cleavage* sur la carte de rupture) et un domaine mixte, dans lequel la rupture présente à la fois des signes de fragilité et de plasticité. La deuxième température notée  $T_t$  marque le début du régime ductile, qui peut correspondre à la propagation de fissures de manière intergranulaire (*intergranular creep fracture*) ou transgranulaire (*transgranular creep fracture*), selon le niveau de contraintes. Aux plus fortes contraintes (de l'ordre du gigapascal), le matériau est caractérisé par une rupture dynamique. Les expériences en compression [17] ont donné une température de transition fragile-ductile plus faible, autour de 1 000 °C. Les frontières entre ces régimes sont relativement fluctuantes, en fonction de paramètres liés à la microstructure des échantillons, comme la porosité, la taille des grains, la pureté ou le mode de fabrication, etc.

D'autres expériences portent sur le comportement du matériau dans des conditions de fonctionnement. Ces conditions sont principalement un gradient thermique important, de l'ordre de plusieurs centaines de kelvins sur quelques millimètres. Ce gradient provoque simultanément des contraintes internes de compression au centre des pastilles, dans la zone la plus chaude, et des contraintes de tension à la périphérie. Ces contraintes peuvent être estimées grâce à la loi

$$\sigma_{\text{surface}} = \frac{Y\alpha\Delta T}{2(1-\nu)}, \quad (1.2)$$

où  $Y$  est le module d'Young,  $\nu$  le coefficient de Poisson,  $\alpha$  le coefficient de dilatation thermique, et  $\Delta T$  la différence de température entre le cœur de la pastille et sa surface [20]. Dans ces conditions, une fissuration est observée pour des puissances

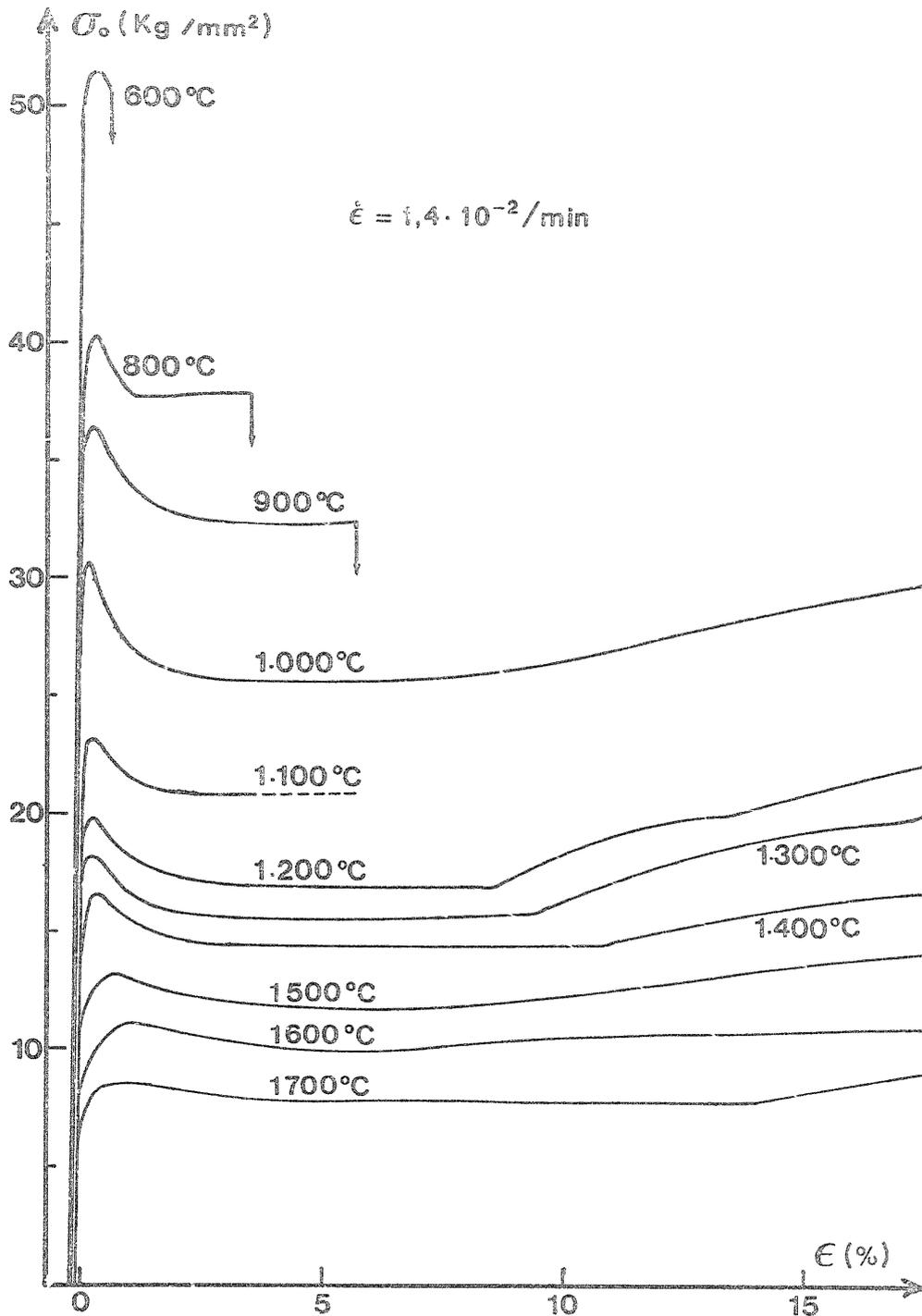


FIGURE 1.3 – Courbes contrainte-déformation pour du dioxyde d'uranium en compression, à différentes températures à taux de déformation  $\dot{\epsilon} = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . La transition fragile-ductile est ici entre 900 et 1 000 °C. Cette figure est reprise de [17].

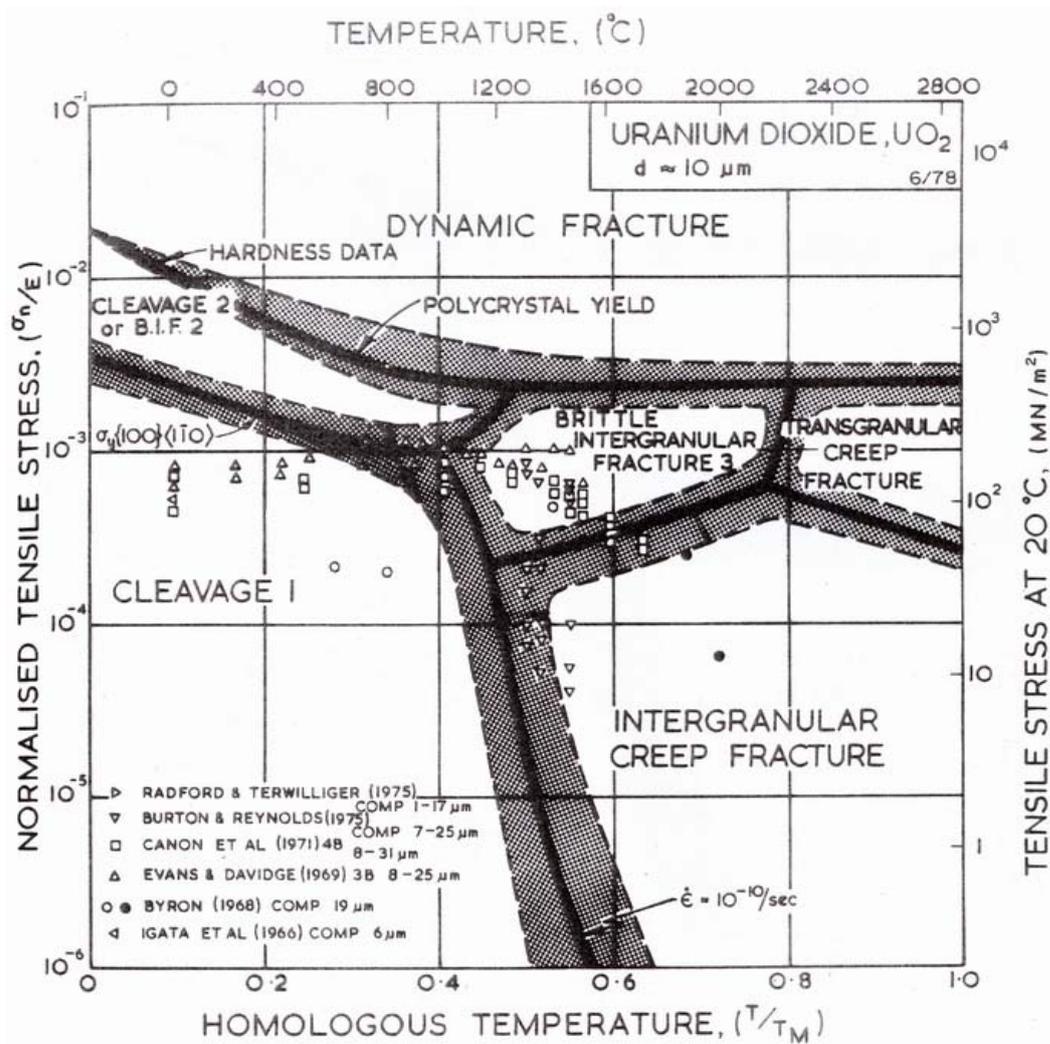


FIGURE 1.4 – Carte des modes de rupture du dioxyde d’uranium en fonction de la contrainte appliquée et de la température. La figure est reprise de [21].

de fonctionnement très faibles, et des différences de température de l'ordre de 100 K.

Un autre type de fluage est facilité par les dégâts d'irradiation. Il intervient même à des températures trop faibles pour impliquer un fluage thermique. Dans ce cas, la vitesse de fluage dépend des contraintes appliquées au matériau, ainsi qu'à la densité de fissions. Il est cependant indépendant du taux de combustion, de la taille des grains et de la température, entre 500 et 1 000 °C. Au-delà, l'irradiation semble amplifier le fluage thermique [17,20]. Ces mécanismes seraient contrôlés par la diffusion des cations dans le cristal. Cette diffusion est facilitée par les pointes thermiques observées lors du déplacement d'ions résultant de désintégration dans le cristal, ou par la fusion locale autour d'une cascade de déplacements causée par une désintégration.

D'autre part, il a été montré que la déviation à la stœchiométrie joue un rôle dans le comportement mécanique du dioxyde d'uranium. La vitesse de fluage [6] et la contrainte critique de rupture [5] en dépendent notamment de manière importante. Cette dépendance impose la prudence lors de l'interprétation de résultats expérimentaux, l' $\text{UO}_2$  ayant tendance à s'oxyder à haute température, donnant un composé  $\text{UO}_{2+x}$ . Une attention particulière doit donc être portée à l'atmosphère sous laquelle les tests mécaniques ont été faits, qui doit empêcher l'oxydation de l'échantillon pour que le résultat soit comparable avec les calculs de dynamique moléculaire qui imposent une stricte stœchiométrie.

Les études utilisant des monocristaux sont comparativement beaucoup plus rares que celles portant sur des polycristaux. La plupart des résultats concernent des études en compression [17,22]. Dans ce cas, une plasticité est observée à partir de 1 000 °C. La déformation maximale subie par les échantillons avant la rupture croît avec la vitesse et l'inverse de la vitesse de déformation.

Les études sur la fracture dans des monocristaux de dioxyde d'uranium sont tout aussi rares. Il a cependant été montré [23,24] que les fissures se propageaient préférentiellement dans des plans  $\{111\}$ , et dans une moindre mesure  $\{110\}$ . Les énergies de surface expérimentales sont ici de peu de secours pour déterminer les plans préférentiels, étant donné le manque de résultats disponibles, et la marge d'erreur associée [25]. Les résultats les plus fiables dans ce domaine semblent être ceux issus de potentiels empiriques [26,27]. L'ensemble des potentiels testés donnent l'énergie de surface la plus faible pour les plans  $\{111\}$ , les plans  $\{110\}$ ,  $\{100\}$  et  $\{112\}$  ayant des énergies de surface similaires, la plus stable dépendant du potentiel utilisé. À notre connaissance, il n'y a eu aucune étude atomistique de la propagation de fissure dans ce matériau avant 2012 [28].

## 1.3 Structure cristalline du dioxyde d'uranium

Le combustible réel a une micro- et une nano-structure très complexes, et de très nombreux mécanismes participent au comportement mécanique de la pastille dans son ensemble. Cependant, dans le but de découpler ces mécanismes, il est nécessaire de considérer comme point de départ la structure cristalline parfaite qui est la base de sa nano-structure. Cette approche implique de commencer par étudier les propriétés du dioxyde d'uranium stœchiométrique. Nous ne nous intéresserons donc pas aux structures sur- ou sous-stœchiométriques qui peuvent se former sous différentes conditions.

La structure la plus stable du dioxyde d'uranium est très bien connue, il s'agit d'une structure cubique  $Fm\bar{3}m$  (de type fluorine, groupe d'espace 225). Cette structure est le plus souvent décrite comme la combinaison d'un sous-réseau anionique et d'un sous-réseau cationique. Dans le cas du dioxyde d'uranium, les ions U sont sur un sous-réseau cubique à faces centrées, dont les sites tétraédriques sont occupés par les ions O, qui forment ainsi un sous-réseau cubique simple (fig. 1.5a). Chaque ion U est donc au centre d'un cube dont les sommets sont matérialisés par les ions O formant sa première sphère de coordinence ( $Z_U = 8$ ). Les ions O quant à eux sont au centre de tétraèdres formés par les ions U voisins ( $Z_O = 4$ ).

La structure résultante ayant une symétrie cubique et de nombreuses symétries internes, elle peut être décrite avec seulement un paramètre de maille. Les angles et les positions atomiques sont constantes et fixés par les symétries du cristal. Les principales projections particulières de cette structure sur les plans  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{111\}$  et  $\{112\}$  (fig. 1.6).

Expérimentalement, un des rares polymorphes identifiés est une structure  $Pnma$  (de type cotunnite, groupe d'espace 62), qui est obtenue en compression [29,30]. Il s'agit d'une structure orthorhombique, dans laquelle l'uranium a une coordinence de 9 (fig. 1.5b). Outre les observations expérimentales, cette structure a été décrite pour l' $UO_2$  en utilisant des modèles DFT [31,32]. Les observations expérimentales en pression hydrostatique [30] semblent montrer une transition complexe et difficile, mettant en jeu des structures intermédiaires non identifiées, et se produisant dans un domaine de pression très grand (de 40 à plus de 79 GPa). Un autre résultat expérimental [33] montre une transition vers une structure voisine de  $Pnma$  non identifiée, mettant en jeu une structure cubique intermédiaire  $Pa\bar{3}$ . La transition de phase entre les structures  $Fm\bar{3}m$  et  $Pnma$  a été décrite pour la fluorine  $CaF_2$  [34]. Ces simulations montrent le passage par un état intermédiaire caractérisé par un désordre important sur le sous-réseau anionique.

Les autres structures dont il est question dans ces travaux sont les structures  $Pbcn$  et  $P4_2/mnm$ . Bien qu'elles n'aient jamais été observées expérimentalement pour le dioxyde d'uranium, elles ont des relations bien connues avec la structure  $Fm\bar{3}m$ . En particulier,  $Fm\bar{3}m$  est une phase haute pression de cristaux ayant à

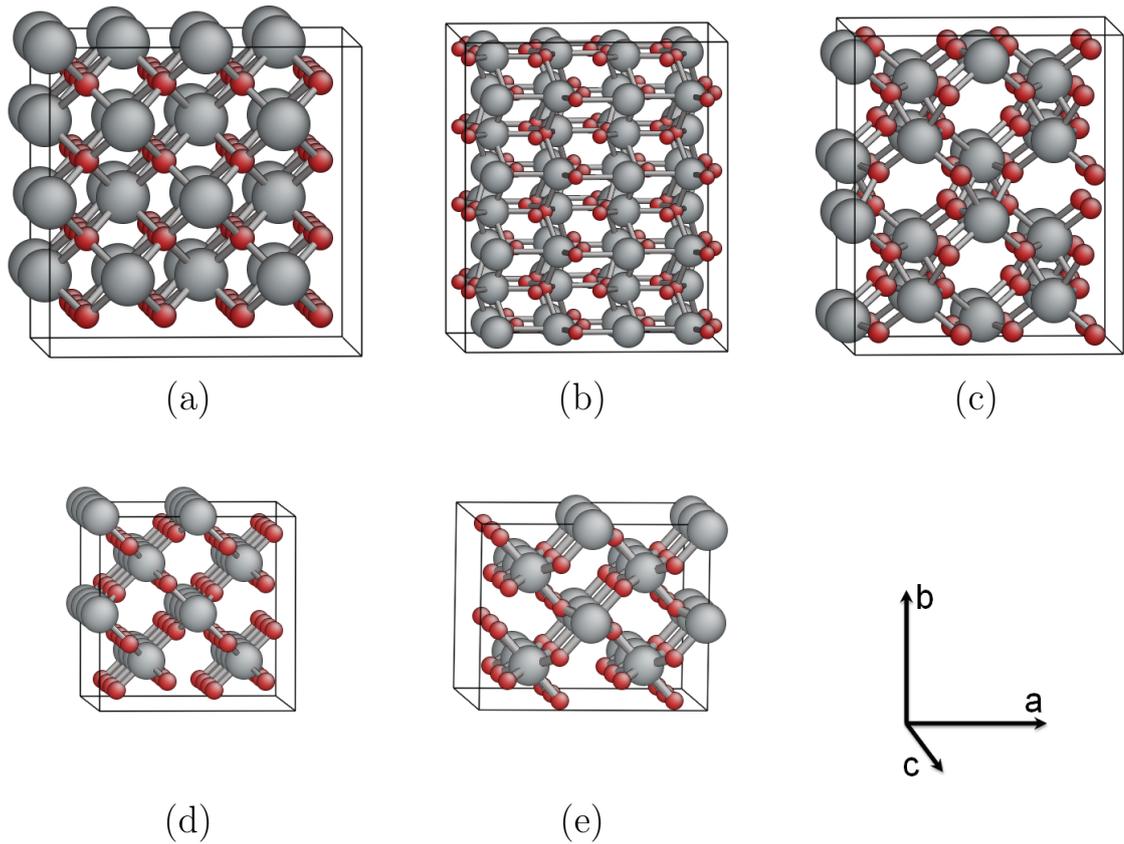


FIGURE 1.5 – Principales structures cristallines du dioxyde d'uranium : a)  $Fm\bar{3}m$ , b)  $Pnma$ , c)  $Pbcn$ , d)  $P4_2/mnm$ , e)  $Pnnm$ . Les atomes d'uranium sont en gris, et les atomes d'oxygène en rouge. Chaque structure est orientée selon sa maille conventionnelle.

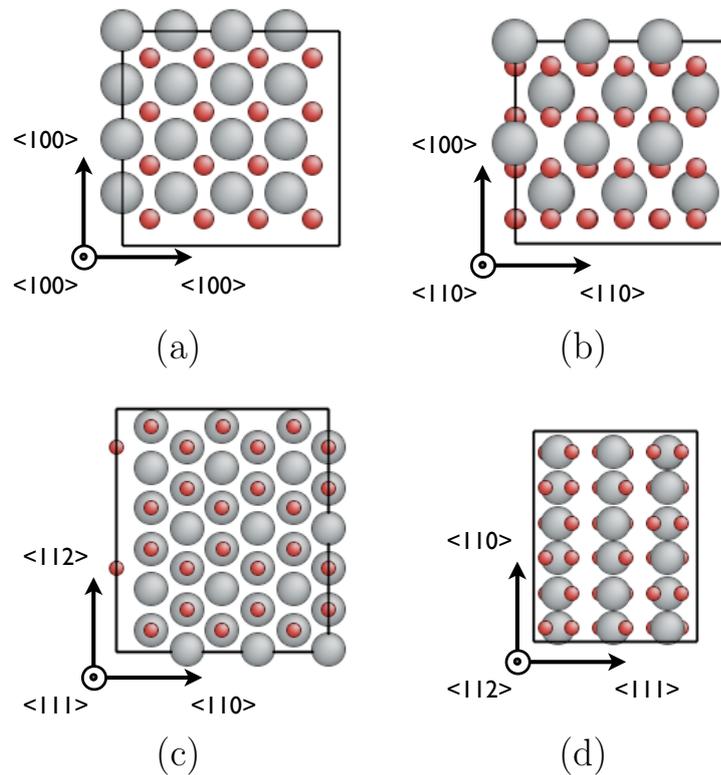


FIGURE 1.6 – Projections particulières du dioxyde d'uranium dans sa structure stable  $Fm\bar{3}m$  : a)  $\{100\}$ , b)  $\{110\}$ , c)  $\{111\}$  et d)  $\{112\}$ . Les ions oxygène sont représentés par des sphères rouges et les ions uranium par des sphères grises.

pression ambiante une structure  $Pbcn$  (comme  $PbO_2$ ) ou  $P4_2/mnm$  (comme  $TiO_2$ ). De plus, ces deux phases sont aussi liées, et on les retrouve par exemple dans le dioxyde de Titane, où  $P4_2/mnm$  est la phase  $\alpha$ , et  $Pbcn$  la phase  $\beta$ , et dans le dioxyde de Plomb pour lequel les structures sont inversées [35] ( $\alpha$ - $PbO_2$  est  $Pbcn$  et  $\beta$ - $PbO_2$  est  $P4_2/mnm$ ). Les transitions entre ces deux structures, ainsi que vers  $Fm\bar{3}m$  en pression sont connues de manière générale pour les composés de forme  $AX_2$  [36].

La structure  $P4_2/mnm$  est une structure quadratique (de type Rutile, groupe d'espace 136). Le sous-réseau uranium est un réseau cubique à faces centrées (CFC) distordu, autour duquel s'organise le sous-réseau O. Chaque ion U est au centre d'un octaèdre dont les sommets sont matérialisés par des ions O ( $Z_U = 6$ ). Ces octaèdres sont alignés suivant l'axe  $\mathbf{c}$ , formant ainsi des chaînes en partageant des arrêtes de leurs plans basaux. Ces chaînes sont organisées les unes par rapport aux autres de manière que chaque sommet appartenant à un plan basal est aussi un des deux sommets les plus éloignés du centre d'un des octaèdres de la chaîne voisine. Cette organisation montre un arrangement caractéristique de triplets O-U-O alignés perpendiculairement les uns par rapport aux autres, et de tunnels de section carrée quand on regarde le cristal suivant un axe  $\mathbf{c}$  (fig. 1.5d).

Une autre structure non mentionnée précédemment est la structure  $Pnmm$  (type Marcassite, groupe d'espace 58). Elle apparaît comme structure intermédiaire dans nos calculs concernant la transition  $Fm\bar{3}m \rightarrow P4_2/mnm$ . Il s'agit d'une structure  $P4_2/mnm$  modifiée, dans laquelle les triplets O-U-O ne forment pas des angles droits. De ce fait, l'équivalence entre les axes  $\mathbf{a}$  et  $\mathbf{b}$  n'est plus respectée et la structure est orthorhombique (fig. 1.5e), mais structurellement très proche de  $P4_2/mnm$ . Expérimentalement, cette structure est par exemple décrite pour  $MnO_2$ , dont la structure stable est  $P4_2/mnm$  [37].

Ces différentes structures sont bien connues dans différents matériaux. Certaines ont été étudiées dans le cas du dioxyde d'uranium, mais aucune approche cohérente des transitions n'a été encore publiée.

## 1.4 Dislocations

L'étude des propriétés plastiques d'un matériau est principalement basée sur l'étude des propriétés statiques et dynamiques des dislocations. Le dioxyde d'uranium est une céramique rigide, qui est plus sujette à basse température à des ruptures fragiles qu'à des déformations plastiques. C'est probablement pour cette raison que la littérature est relativement pauvre sur le sujet. Pour cette raison, nous commencerons par décrire les dislocations dans la fluorine ( $CaF_2$ ) qui possède la même structure cristalline que l' $UO_2$ .

### 1.4.1 Dans la structure Fluorine

Les systèmes de dislocation possibles dans les matériaux de structure fluorine sont plutôt bien connus, et ont un unique vecteur de Burgers  $a/2\langle 110 \rangle$ . Trois systèmes de glissement ont été décrits, opérant dans les plans  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  et  $\{111\}$ . Les questions autour de la structure de cœur des dislocations dans cette structure sont principalement relatives à la présence ou non de charges électrostatiques.

La structure de cœur la plus documentée est celle des dislocations coin  $\langle 110 \rangle\{100\}$ , dont la première description a été faite par Amelinckx [38]. En visualisant un cristal de fluorine coupé dans un plan  $\{110\}$ , on peut observer un alignement de plans  $\{110\}$  perpendiculaires au plan de coupe. Ces plans sont formés d'une succession de rangées F-Ca-F (fig. 1.7). Le cœur d'Amelinckx est le résultat de l'ajout de deux demi-plans  $\{110\}$ , l'un de ces demi-plans finissant par une rangée d'anions, et l'autre par une rangée de cations. Par construction, il en résulte un cœur qui a une charge électrostatique positive le long de la ligne de dislocation dépendant de la nature de la dernière rangée des plans supplémentaires (fig. 1.7a). Cette charge peut être négative si le deuxième demi-plan supplémentaire se termine par une rangée d'anions (fig. 1.7b), comme montré par Evans [12]. Evans propose aussi un cœur globalement neutre, en alternant des segments chargés positivement et des segments chargés négativement [12]. Ces deux cœurs ont été obtenus dans le cas du dioxyde d'uranium [39, 40]. Une troisième structure de cœur, celle-ci complètement neutre, a été développée par Ashbee pour l' $\text{UO}_2$  [41] et Brantley pour la fluorine [42](fig. 1.7c). Cependant, cette configuration serait très peu mobile du fait de la difficulté des mécanismes de mobilité supposés, qui impliquent un mouvement des ions parallèlement à la ligne de dislocation. La différence essentielle entre ces structures est liée au triplet  $\text{O}_1\text{-U}_1\text{-O}_2$  qui se trouve au centre du cœur dans le dernier cas. Si, à la place de ce triplet, on trouve uniquement  $\text{O}_1$  et  $\text{U}_1$ , on obtient le cœur positif, et le cœur négatif si  $\text{O}_1$  est présent. Finalement, un dernier cœur neutre peut être obtenu si l'ensemble du triplet central est absent [42] (fig. 1.7d).

Il y a beaucoup moins de documents sur les dislocations coin  $\langle 110 \rangle\{110\}$  dans la fluorine. Une structure électriquement neutre a cependant été donnée [12] (fig. 1.8), ainsi que pour l' $\text{UO}_2$  [40].

À notre connaissance, aucune structure de cœur n'a été publiée pour les dislocations coin  $\langle 110 \rangle\{110\}$ .

La plupart des résultats expérimentaux dans la fluorine ou des cristaux de même structure concluent que le glissement facile se fait dans les plans  $\{100\}$  pour divers cristaux de structure fluorine [43–47]. L'activation thermique des plans  $\{110\}$  a aussi été montrée à partir de 350 K [46]. Un certain nombre d'études concluent à une mobilité plus importante pour les dislocations vis que pour les

dislocations coin [46, 48], mais sans mentionner les contraintes critiques.

### 1.4.2 Dans l' $\text{UO}_2$

Les résultats expérimentaux pour l' $\text{UO}_2$  vont en général dans le même sens que ceux concernant divers cristaux de structure fluorine [23, 49]. L'activité relative des différents systèmes a été étudiée dans une gamme de température de 400 à 1400 K [23, 49–51]. Dans tous les cas,  $\langle 110 \rangle\{100\}$  est le glissement le plus facile, cependant les conclusions quant à la facilité relative du glissement dans les autres systèmes divergent.

L'étude de Lefèbvre [51] des plans  $\{100\}$  et  $\{110\}$  conclut à une activité plus importante dans le plan  $\{100\}$ , conformément aux études précédentes sur la fluorine. Il décrit aussi une évolution non monotone de la contrainte d'écoulement à une déformation donnée en fonction de la température, dont il observe un minimum local autour de 1 500 K. Ce résultat est en accord avec des travaux précédents [52].

Bien qu'aucune dissociation n'ait été documentée pour la structure fluorine en général, quelques observations sont disponibles pour  $\text{UO}_2$ . En effet, des observations expérimentales [50] ont montré la présence de dislocations partielles, que l'auteur pense favorisées par un écart local à la stoechiométrie. Une dissociation possible a été prédite [39] sans qu'elle ne soit confirmée par ailleurs. De plus, les énergies de faute d'empilement ont été calculées par Gaboriaud [53] et Soullard [54] dans la fluorine et le dioxyde d'uranium. L'auteur en déduit que les fautes d'empilement sont trop défavorables pour autoriser la dissociation de dislocations dans ce matériau, en contradiction avec les études précédentes. Cependant, ces calculs ne tiennent pas compte d'un éventuel abaissement des énergies de faute d'empilement dû à une déviation à la stoechiométrie, ou d'éventuels effets thermiques. La question de la présence ou non de dislocations dissociées dans le dioxyde d'uranium est donc loin d'être tranchée.

Plus récemment, une étude des cœurs des dislocations a été menée [55], basée sur un modèle de dynamique moléculaire et un potentiel empirique. Elle a montré que les cœurs vis étaient les plus favorables, suivis des cœurs coin  $\langle 110 \rangle\{100\}$ ,  $\langle 110 \rangle\{111\}$  et  $\langle 110 \rangle\{110\}$ . Dans ces quatre cas, le rayon de cœur est estimé à environ 10 Å par comparaison de la distribution d'énergie issue des simulations avec le champ prévu par la théorie continue (fig. 1.9).

Les valeurs élevées des énergies de faute d'empilement, liées au caractère ionique du dioxyde d'uranium, associées à la fragilité du matériau posent la question des mécanismes permettant la nucléation de boucles de dislocations. Des observations ont montré la présence de dislocations dans le domaine ductile lors de la déformation du combustible [8, 57, 58]. Cependant cela n'explique pas la présence

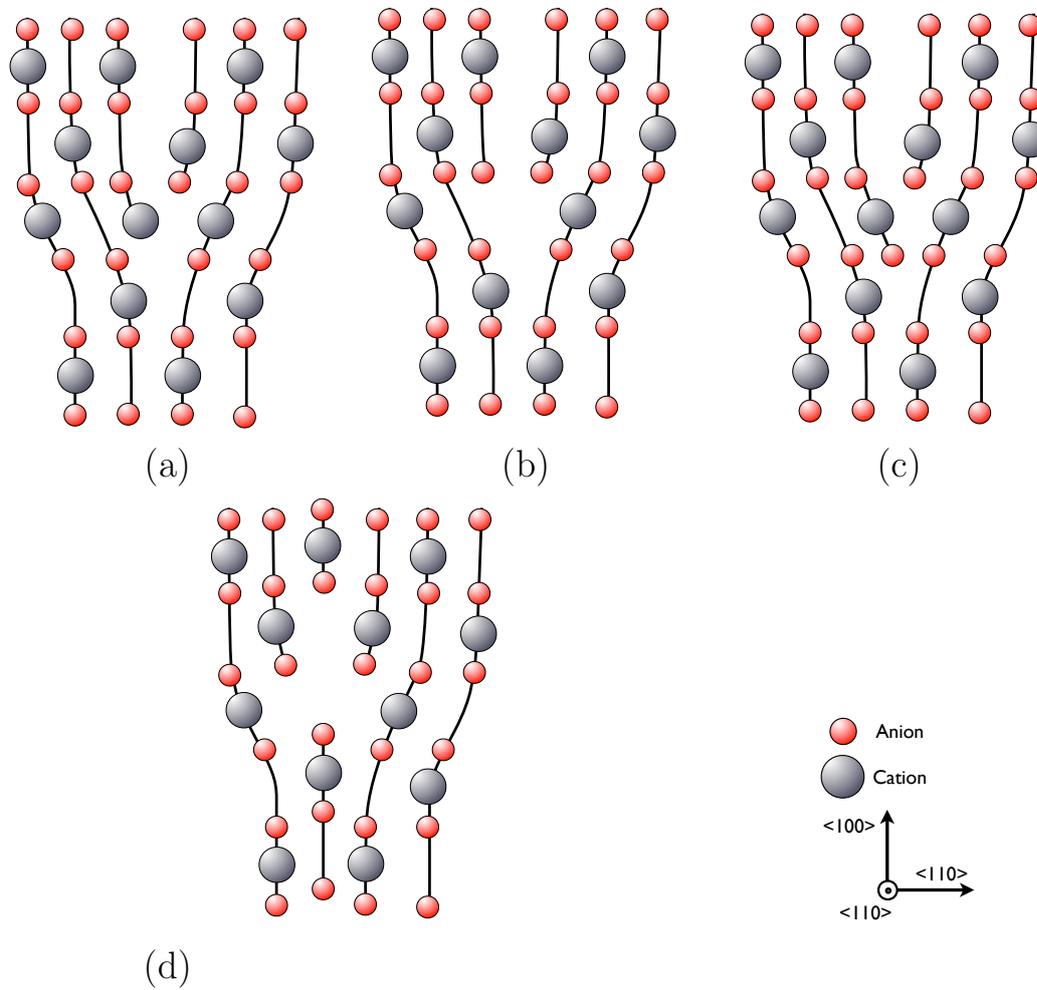


FIGURE 1.7 – Représentation schématique des cœurs de dislocations coin  $\langle 110 \rangle \{100\}$  dans la fluorine proposés par a) Amelinckx [38] (chargé positivement), b) Evans [12] (chargé négativement), c) Ashbee [41] (neutre), et d) Brantley [42] (neutre). Le cœur neutre de Blank [39] est une alternance de segments de configurations (a) et (b). La projection est faite dans un plan  $\{110\}$ , correspondant à la fig. 1.6b.

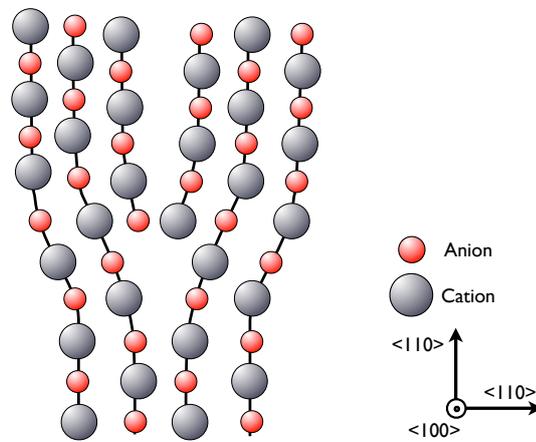


FIGURE 1.8 – Représentation schématique du cœur de dislocation coin  $\langle 110 \rangle \{100\}$  dans la fluorine proposé par Evans [12]. La projection est faite dans un plan  $\{100\}$ . Ce cœur est électriquement neutre.

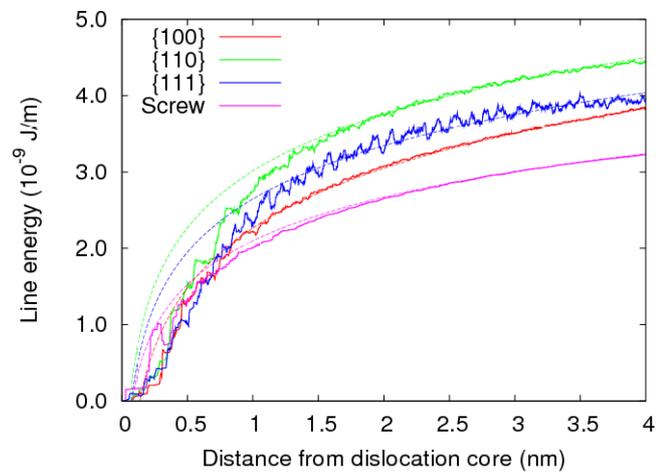


FIGURE 1.9 – Distribution de l'énergie autour des cœurs de dislocations dans l' $\text{UO}_2$  simulé avec le potentiel empirique de Morelon [56]. Cette figure est tirée de [55].

de dislocations à basse température. Un phénomène connu intervenant dans le domaine fragile est la nucléation sous irradiation. Des études ont montré l'apparition de boucles lacunaires de vecteur de Burgers  $\langle 111 \rangle$  à 600 K, sous irradiation aux électrons à 2 MeV [59]. Dans cette expérience, une irradiation aux neutrons à 200 K a provoqué l'apparition de boucles de vecteur de Burgers  $a/2\langle 110 \rangle$ , ainsi que des boucles ayant un vecteur de Burgers  $a/\sqrt{2}\langle 111 \rangle$ . Dans ce dernier cas, les boucles délimiteraient des plans interstitiels résultant de la condensation de défauts d'irradiation [60]. Ces dernières ont été confirmées par une étude portant sur l'auto-irradiation  $\alpha$  de dioxyde d'uranium dopé [61, 62]. Le modèle utilisé pour interpréter ces résultats semblait montrer que la résolution des atomes des plans interstitiels limitait considérablement la croissance de ceux-ci. D'autres observations mentionnent la nucléation de boucles de dislocation après implantation d'hélium [63], sans que le vecteur de Burgers ne soit déterminé. Dans tous les cas, le diamètre de ces boucles est initialement faible (en-dessous de 50 Å).

## 1.5 Problématiques et démarche

Il résulte de l'exposé des connaissances sur la déformation du combustible plus d'interrogations que de réponses, en particulier à l'échelle atomique. Il s'agit d'un domaine excessivement large et qui comporte un grand nombre de zones d'ombre, qu'il n'est pas question de dissiper entièrement avec cette étude.

L'objectif large visé est une description en température de la déformation élastique et plastique du matériau en température. Pour cela, notre stratégie est de découpler et de décrire certains mécanismes de manière isolée. Les phénomènes traités sont les transitions structurales, l'élasticité, la propagation de fissure et le glissement de dislocations, chacun lié à une ou des sous-problématiques particulières, comme :

- comment se transforme la structure cristalline du matériau pour s'adapter à de fortes déformations localisées, telles que celles que l'on peut trouver autour de défauts ou de fissures sous contraintes ?
- peut-on rattacher une description atomistique des transitions structurales au comportement observé expérimentalement ?
- comment évolue en température son comportement élastique ?
- par quels mécanismes une fissure se propage-t-elle dans un cristal de dioxyde d'uranium ?
- comment se comportent les dislocations ?

Ces différents sous-problèmes ont montré des convergences, des points qui nécessiteront des travaux supplémentaires, et des éléments de réponse qui ont pu être apportés.

Les principales limites générales de ce travail sont le fait que nous avons simulé uniquement des cristaux d' $\text{UO}_2$  parfaits et stœchiométriques. La première découle du manque d'études précédentes sur ces mécanismes, il a donc fallu commencer par s'intéresser au cas simple sans défauts de structure. La deuxième quant à elle est une conséquence du manque de modèles de dynamique moléculaire à transferts de charges, qui sont nécessaires pour modéliser les changements de degré d'oxydation des ions dans une boîte non-stœchiométrique. Ces limites sont des points de départ possibles pour de futures études.

# Chapitre 2

## Dynamique moléculaire

Dans ce chapitre, nous décrirons les bases des modèles de dynamique moléculaire utilisées au cours de ces travaux. Il s'agit d'un exposé succinct de méthodes et de techniques, dont les démonstrations rigoureuses peuvent être trouvées dans les ouvrages cités. Les grandeurs et méthodes présentées ici ont été utilisées soit dans le code de dynamique employé, soit dans un code de post-traitement développé dans le cadre de ces travaux. En particulier, les équivalents continus des grandeurs atomiques classiques comme la contrainte locale ou la densité d'énergie sont utilisées par la suite, et ont nécessité un important travail d'implémentation et de parallélisation. Ces champs continus ayant connus un développement récent, ils sont absents des ouvrages de référence sur la dynamique moléculaire, nous exposerons donc les avantages et inconvénients des différentes formulations. Nous présenterons aussi une sélection de potentiels empiriques qui ont été développés pour la modélisation du dioxyde d'uranium, et dont une partie sera utilisée par la suite.

## 2.1 Boîtes de simulation

La dynamique moléculaire est une classe de modèles permettant de suivre les mouvements d'une collection d'atomes au cours du temps dans une boîte de simulation. Les caractéristiques principales des atomes sont leurs masses  $\{m^\alpha\}$ , leurs charges  $\{q^\alpha\}$ , leurs positions  $\{\mathbf{r}^\alpha\}$  et leurs vitesses  $\{\mathbf{v}^\alpha\}$ .

La boîte de simulation est un parallélépipède dont un sommet est choisi comme origine du repère, les trois arêtes adjacentes en constituant les axes  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  et  $\mathbf{c}$ . Une telle boîte peut être décrite de manière équivalente par les trois longueurs  $a = |\mathbf{a}|$ ,  $b = |\mathbf{b}|$  et  $c = |\mathbf{c}|$ , ainsi que par les trois angles  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  (fig.2.1) ; ou par la matrice  $\mathbf{H}$  dont les colonnes sont les trois vecteurs de base.

Le volume de la boîte de simulation est

$$V = \mathbf{a} \times \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} = \det(\mathbf{H}) . \quad (2.1)$$

Les données de base résultant d'une simulation sont les trajectoires individuelles (positions  $\{\mathbf{r}^\alpha\}$  et vitesses  $\{\mathbf{v}^\alpha\}$ ) de chacun des atomes au cours du temps. D'un point de vue physique, ces trajectoires atomiques et la boîte  $\mathbf{H}$  sont les seules données requises pour calculer toutes les grandeurs statistiques, comme la pression, la température ou l'énergie interne. Pour obtenir ces données, les codes de dynamique moléculaire classiques utilisent principalement trois éléments :

- une définition des interactions entre atomes ;
- des équations du mouvement, qui décrivent les trajectoires en termes de degrés de liberté dans un système d'équations différentielles ;
- un intégrateur qui permet de résoudre numériquement ces équations *via* une discrétisation du domaine temporel.

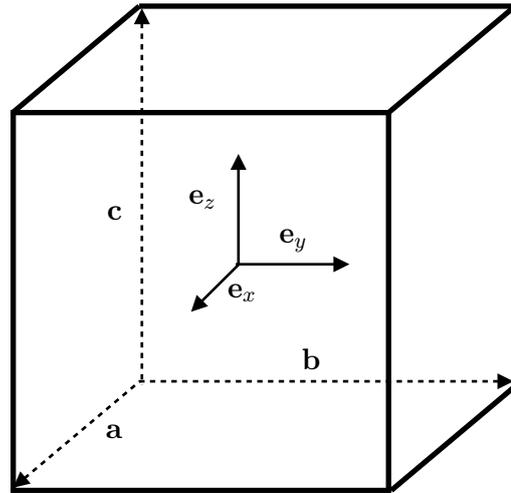


FIGURE 2.1 – Boîte de simulation typique.  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  et  $\mathbf{c}$  sont les vecteurs de base, les  $\mathbf{e}_i$  sont les vecteurs de la base canonique.

Un des handicaps de la dynamique moléculaire en général est la limitation que le temps de calcul impose aux dimensions caractéristiques du système simulé (aussi bien dans le temps que dans l'espace). La limite sur la taille des systèmes est particulièrement gênante quand il s'agit de simuler un milieu dont la longueur caractéristique est plus proche du centimètre que de l'ångström, comme dans la matière condensée. Pour contrebalancer cette limite, on utilise généralement des conditions aux limites périodiques. Le système simulé est alors un pavage infini de la boîte de simulation originale (fig.2.2). Dans ce système étendu, à chaque atome  $\alpha$  de la boîte de simulation correspond une infinité d'atomes images  $\alpha'$  des boîtes images. En général, la distance entre deux de ces atomes s'écrit

$$\mathbf{r}^{\alpha\alpha'} = n_x \mathbf{a} + n_y \mathbf{b} + n_z \mathbf{c} , \quad (2.2)$$

où les  $n_i$  sont des nombres entiers. En général, on impose qu'ils ne soient pas nuls simultanément, pour éviter de tenir compte de l'image qui serait superposée à la boîte réelle. Dans ce cas, on aurait  $\alpha = \alpha'$  et  $\mathbf{r}^{\alpha\alpha'} = \mathbf{0}$ . De plus, les atomes à proximité de l'un des bords de la boîte de simulation sont aussi proches des images des atomes situés à l'opposé dans la boîte réelle, il faut donc en tenir compte lorsqu'il s'agit de calculer leurs interactions. On utilise pour cela la *convention de l'image la plus proche*, qui fait correspondre à un atome  $\alpha$  au plus l'une des images de chacun des autres atomes  $\beta$  de la boîte. Par exemple, si l'atome  $\alpha$  est proche d'un des bords de boîte, et  $\beta$  proche du bord opposé,  $\alpha$  est proche d'une image  $\beta'$ .

On note leur distance

$$\mathbf{r}^{\alpha\beta} = \mathbf{r}^{\alpha\beta'} . \quad (2.3)$$

Cette simplification n'a de sens que si  $\alpha$  ne peut être voisin que d'au plus une des images de  $\beta$ . Elle suppose donc que la boîte de simulation est assez grande pour que l'on puisse considérer qu' $\alpha$  n'interagit en aucune manière avec les autres images de  $\beta$ . Il n'y a donc pas d'ambiguïté quant à l'image exacte de  $\beta$  avec laquelle  $\alpha$  interagit.

Par ailleurs, la trajectoire d'un atome peut le conduire à passer un des bords de la boîte de simulation et à en sortir. En utilisant la convention de l'image la plus proche, cela n'a pas d'incidence tant que l'atome en question reste dans une des boîtes images immédiatement voisines de la boîte réelle. Les conditions aux limites périodiques impliquent qu'au moment où cet atome sort, une de ses images rentre dans la boîte par le bord opposé. Pour des raisons de simplicité des codes de simulation et d'interprétation, on remplace parfois l'atome sorti par son image qui vient de rentrer. Cela implique un suivi des atomes qui passent les bords de la boîte pour le calcul de certaines propriétés comme le déplacement, pour éviter des discontinuités de l'ordre de la longueur de la boîte.

## 2.2 Interactions

Les modèles utilisés pour cette étude sont basés sur une représentation des atomes en ions rigides, c'est-à-dire qu'ils sont considérés comme étant des particules ponctuelles portant une charge effective. D'autres types de modèles existent, comme ceux basés sur des ions déformables. Dans ces derniers, chaque ion est séparé en un noyau chargé positivement et un nuage électronique chargé négativement, ces deux parties interagissant par un terme d'énergie supplémentaire dépendant de la distance entre le noyau et le nuage électronique. De plus, ces modèles modélisent les interactions entre atomes par des termes d'énergie potentielle de paire. Ces énergies sont composées de deux parties : l'une électrostatique suivant la loi de Coulomb, notée  $E_c^{\alpha\beta}$  ; l'autre représentant les interactions inter-atomiques d'origine non électrique notée  $\phi^{\alpha\beta}$ .

L'énergie potentielle d'un atome s'écrit en fonction des interactions qu'il a avec les atomes environnants

$$E_p^\alpha = E_c^\alpha + \phi^\alpha = \frac{1}{2} \sum_{\beta} (E_c^{\alpha\beta} + \phi^{\alpha\beta}) . \quad (2.4)$$

L'énergie interne d'une configuration est simplement la somme des énergies internes des atomes qui la composent

$$U = \sum_{\alpha} U^\alpha = \sum_{\alpha} (E_c^\alpha + \phi^\alpha + E_k^\alpha) , \quad (2.5)$$

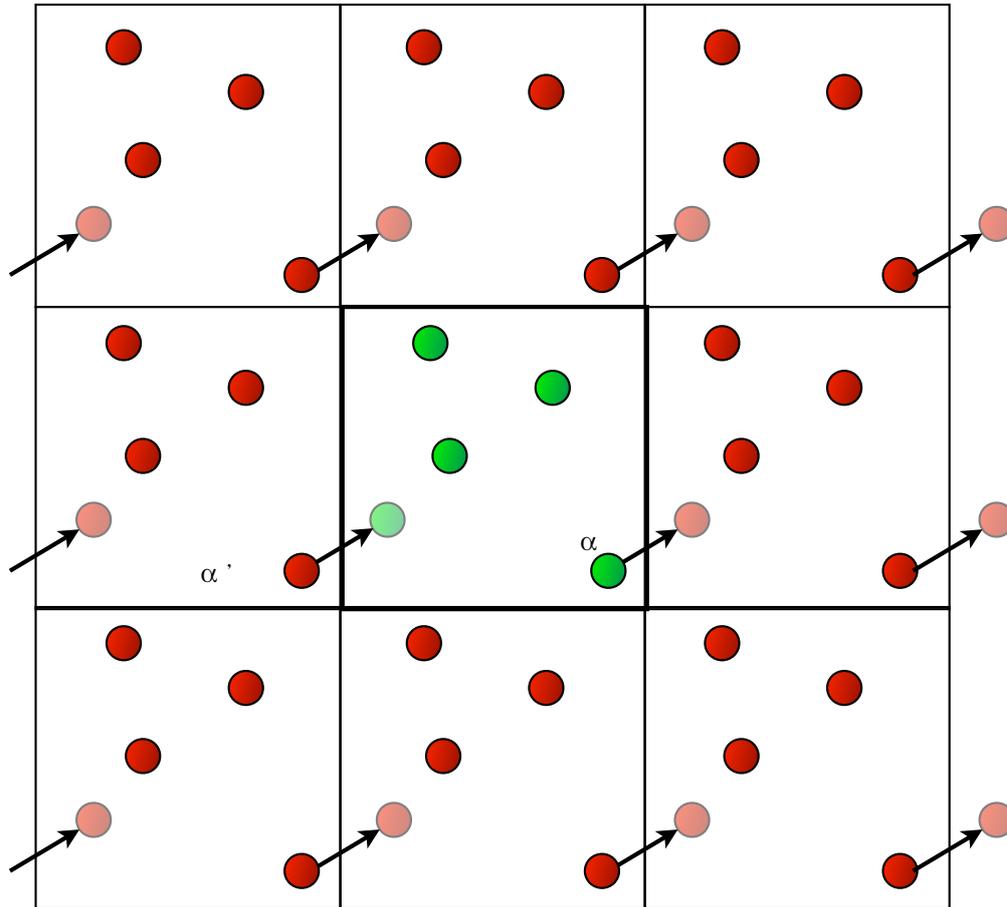


FIGURE 2.2 – Illustration des conditions aux limites périodiques en deux dimensions. Le carré central représente la boîte de simulation, les autres les boîtes images. Si au cours de la simulation l'atome  $\alpha$  se déplace du vecteur  $\mathbf{u}$ , il est sorti de la boîte de simulation et remplacé par l'atome équivalent  $\alpha'$ .

où  $E_k^\alpha$  est l'énergie cinétique de l'atome  $\alpha$ .

Les deux termes électrostatique et non-coulombien ont des portées très différentes, ce qui justifie leur traitement séparé dans la plupart des codes.

### 2.2.1 Potentiels de paires

Le terme « potentiel de paire » est ici utilisé pour « potentiel de paire non-coulombien ». Ces potentiels ont en général deux termes, l'un représentant l'interaction attractive de van der Waals, l'autre la répulsion des nuages électroniques à courte portée, qui empêche deux atomes d'occuper le même volume. Il existe de nombreuses formes pour ces potentiels, qui sont utilisés dans différents matériaux ou pour différents types de simulations. Les principales (et sur lesquelles les modèles utilisés au cours de ces travaux sont basés) sont le potentiel de Lennard-Jones, le potentiel de Buckingham et le potentiel de Morse. Elles sont respectivement définies par les équations suivantes :

$$\phi^{\alpha\beta} = 4\epsilon_{AB} \left[ \left( \frac{\sigma_{AB}}{r^{\alpha\beta}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{AB}}{r^{\alpha\beta}} \right)^6 \right] \quad (2.6)$$

$$\phi^{\alpha\beta} = A_{AB} e^{-r^{\alpha\beta}/\rho_{AB}} - \frac{C_{AB}}{(r^{\alpha\beta})^6} \quad (2.7)$$

$$\phi^{\alpha\beta} = D_{AB} \left[ e^{-2B_{AB}(r^{\alpha\beta}-r_{AB})} - 2e^{-B_{AB}(r^{\alpha\beta}-r_{AB})} \right] \quad (2.8)$$

Le point commun de ces expressions est qu'elles tendent vers zéro de manière rapide quand  $r^{\alpha\beta}$  grandit. Cela permet de prendre en compte uniquement les atomes éloignés d'au maximum d'une distance appelée rayon de coupure, et notée  $r_c$ . C'est un point clef pour la performance des codes de dynamique moléculaire sur des machines parallèles.

Les forces résultant de l'interaction non-coulombienne entre les atomes  $\alpha$  et  $\beta$  se calculent à partir de leur énergie de paire

$$\mathbf{f}^{\alpha\beta} = -\frac{1}{r^{\alpha\beta}} \frac{\partial \phi^{\alpha\beta}}{\partial r^{\alpha\beta}} \mathbf{r}^{\alpha\beta} = -\mathbf{f}^{\beta\alpha} . \quad (2.9)$$

### 2.2.2 Électrostatique

La simulation par dynamique moléculaire des solides ioniques se heurte au problème de l'interaction électrostatique entre les ions du système simulé. L'expression de l'énergie potentielle électrostatique d'une boîte de simulation contenant une distribution de charges ponctuelles  $\{q^\beta\}$  aux emplacements  $\{\mathbf{r}^\beta\}$ , en supposant des conditions aux limites périodiques dans les trois directions, s'écrit

$$E_c = \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \sum_{\mathbf{l} \neq \mathbf{0}} \frac{q^\alpha q^\beta}{|\mathbf{r}^{\alpha\beta} - \mathbf{l}|} , \quad (2.10)$$

où  $\mathbf{l}$  est une combinaison linéaire des vecteurs de la boîte :  $\mathbf{l} = n_x \mathbf{a} + n_y \mathbf{b} + n_z \mathbf{c}$ . Dans toute cette partie sur l'interaction électrostatique, le facteur  $1/4\pi\epsilon_0$  sera omis pour alléger les notations. La méthode la plus naturelle pour calculer cette énergie serait de définir un rayon de coupure  $r_c$ , et de ne prendre en compte les termes de la double somme que si  $|\mathbf{r}^{\alpha\beta} - \mathbf{l}| < r_c$ . Cependant, la décroissance en  $1/r$  de l'énergie d'interaction est beaucoup trop lente pour que cette méthode soit praticable en règle générale. En effet, elle impliquerait un rayon de coupure déraisonnablement grand par rapport aux dimensions caractéristiques de la plupart des boîtes de simulation. Cette méthode serait prohibitive en terme de temps de calcul, et pourrait interdire l'emploi de la convention de l'image la plus proche, ce qui compliquerait les codes de simulation.

Ce problème est aujourd'hui résolu dans la plupart des codes par une méthode dérivant de la méthode dite de la somme d'Ewald [64]. Nous ne ferons pas ici de démonstration mathématique rigoureuse de cette méthode, qui peut être trouvée ailleurs [65], mais plutôt une description de la manière dont elle fonctionne d'un point de vue physique. D'autres descriptions et des formulations équivalentes peuvent être trouvées dans la plupart des ouvrages de référence [66,67].

### Méthode d'Ewald

On peut écrire la distribution de charges correspondant à la collection d'ions ponctuels constituant le système comme

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\beta} \sum_{\mathbf{l} \neq \mathbf{0}} q^{\beta} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}^{\beta} - \mathbf{l}) , \quad (2.11)$$

où  $\delta(\mathbf{r})$  est la distribution de Dirac. On en déduit le potentiel électrostatique  $\phi_c(\mathbf{r})$  correspondant à partir de l'équation de Poisson

$$\Delta\phi_c = -4\pi\rho . \quad (2.12)$$

En tenant compte des effets d'auto-interaction, le potentiel électrostatique vu par l'atome  $\alpha$  est

$$\phi_c^{\alpha}(\mathbf{r}^{\alpha}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}) - q^{\alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}^{\alpha})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}^{\alpha}|} d\mathbf{r} . \quad (2.13)$$

On peut alors écrire l'énergie potentielle électrostatique de la boîte de simulation

$$E_c = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \phi_c^{\alpha}(\mathbf{r}^{\alpha}) q^{\alpha} . \quad (2.14)$$

Le principe de la somme d'Ewald part de l'observation suivante : le système reste physiquement le même si on ajoute simultanément à cette distribution deux

autres distributions  $\rho_\sigma$  et  $-\rho_\sigma$ . Si ces distributions satisfont des conditions de régularité et de localisation suffisantes, elles peuvent permettre de diminuer radicalement le nombre de calculs nécessaire pour évaluer l'énergie de la boîte. Le plus souvent, ces propriétés de régularité sont assurées par construction en définissant la distribution  $\rho_\sigma(\mathbf{r})$  par

$$\rho_\sigma = \rho * G_\sigma . \quad (2.15)$$

Dans cette expression, l'opérateur  $*$  est le produit de convolution, et  $G_\sigma$  est une fonction de lissage. Le choix le plus courant pour cette dernière est la gaussienne

$$G_\sigma(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}^3} e^{-|\mathbf{r}|^2/2\sigma^2} . \quad (2.16)$$

Avec ce choix, le produit de convolution peut se calculer simplement de manière directe, et la distribution lissée est

$$\rho_\sigma(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}^3} \sum_{\mathbf{l} \neq \mathbf{0}} \sum_{\alpha} q^\alpha e^{-|\mathbf{r}-\mathbf{r}^\alpha-\mathbf{l}|^2/2\sigma^2} \quad (2.17)$$

On sépare ensuite d'un côté  $\rho_r$ , la distribution d'origine à laquelle on soustrait la distribution lissée, et de l'autre la distribution  $\rho_\sigma$ . La première distribution possède toutes les propriétés requises pour que la part de l'énergie électrostatique à laquelle elle contribue soit calculée de manière efficace avec l'approche simple du rayon de coupure. Dans cette approche, si la boîte de simulation est correctement construite et avec un rayon de coupure approprié, on peut utiliser la convention de l'image la plus proche, et ainsi supprimer la somme sur les boîtes images qui est remplacée par une double somme sur les atomes de la boîte et sur les images les plus proches. Cette distribution est traitée dans l'espace conventionnel, et le terme de l'énergie qui en découle est appelé *terme réel*.

La seconde quant à elle, possède par construction toutes les propriétés nécessaires de périodicité et de régularité pour que sa transformée de Fourier soit approchable en utilisant un nombre raisonnable de vecteurs de base, pour un paramètre  $\sigma$  adapté. Cette distribution est traitée dans l'espace de Fourier, et donne le *terme réciproque*. Cependant, une résolution naïve de l'équation de Poisson pour cette distribution donne deux fois la contribution à l'énergie électrostatique de chaque gaussienne. Il faut donc lui soustraire le troisième terme d'*auto-interaction*.

Dans la plupart des codes de dynamique moléculaire, le paramètre  $\kappa = 1/\sqrt{2}\sigma$  est utilisé à la place de  $\sigma$ , et l'énergie d'interaction électrostatique de la boîte de simulation s'écrit

$$E_c = \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{q^\alpha q^\beta}{r^{\alpha\beta}} \operatorname{erfc}(\kappa r^{\alpha\beta}) + \frac{2\pi}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \frac{e^{-k^2/4\kappa^2}}{k^2} \left| \sum_{\alpha} q^\alpha e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}^\alpha} \right|^2 - \frac{\kappa}{\sqrt{\pi}} \sum_{\alpha} (q^\alpha)^2 . \quad (2.18)$$

Le paramètre  $\kappa$  est parfois noté  $\alpha$ , ce qui est évité ici pour ne pas créer de confusion avec les indices représentant les atomes .

Cette expression de l'énergie permet de calculer la force électrostatique s'exerçant sur l'atome  $\alpha$

$$\mathbf{f}^\alpha = -\frac{4\pi q^\alpha}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} i\mathbf{k} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}^\alpha} \frac{e^{-k^2/4\kappa^2}}{k^2} \sum_{\beta} q^\beta e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}^\beta} + q^\alpha \sum_{\beta} \frac{q^\beta}{(r^{\alpha\beta})^3} \left[ \operatorname{erfc}(\kappa r^{\alpha\beta}) + \frac{2\kappa r^{\alpha\beta}}{\sqrt{\pi}} e^{-\kappa^2 (r^{\alpha\beta})^2} \right] \mathbf{r}^{\alpha\beta} . \quad (2.19)$$

Les paramètres de cette méthode sont  $\kappa$  (ou  $\sigma$ ), le nombre maximum de vecteurs de l'espace réciproque pris en compte  $\mathbf{k}_{max}$ , ainsi que le rayon de coupure  $r_c$ . En règle générale, le rayon de coupure utilisé est le même que pour les potentiels de paire non-coulombiens, pour les simulations il a été fixé à 12,5 Å.

L'importance de la valeur des paramètres de la somme d'Ewald a tendance à être sous-estimée. Il est important de noter que le viriel converge moins rapidement que l'énergie, aussi bien dans l'espace réciproque que dans l'espace réel. Sur le domaine de valeurs de  $\kappa$  qui donnent une énergie potentielle correcte, la pression peut ainsi varier de plusieurs gigapascals. Il y a plusieurs expressions permettant d'évaluer une valeur raisonnablement correcte pour ce paramètre, comme la relation

$$\kappa > 3,2 \cdot r_c . \quad (2.20)$$

Le nombre de vecteurs de base de l'espace réciproque à prendre en compte peut être estimé par

$$k_{max} > 3,2L/r_c . \quad (2.21)$$

Il existe différentes méthodes permettant de calculer des paramètres selon la précision souhaitée [68]. Cependant, quelle que soit la méthode utilisée, il est indispensable de vérifier la validité des paramètres sur une simulation test.

### Méthode *Gaussian Split Ewald*

La méthode d'Ewald classique est une manière rigoureusement exacte de calculer l'énergie électrostatique dans un système dans un cas idéal. Dans la pratique, l'erreur provient des paramètres de coupure  $r_c$  et  $\mathbf{k}_{max}$ . Même avec ces approximations, il s'agit d'une des méthodes les plus précises. Cependant, les algorithmes qui l'implémentent sont en général pénalisés par le terme réciproque qui est coûteux en terme de temps de calcul. Pour y pallier, de nombreuses extensions à la méthode d'Ewald standard ont été développées. Certaines utilisent des méthodes plus efficaces pour la distribution de charge lissée. On peut citer par exemple la méthode PME (*Particle Mesh Ewald*, en  $\mathcal{O}(N \ln N)$ ) et ses variantes comme

la SPME implémentée dans le code DL\_POLY [69], la méthode P<sup>3</sup>M (*Particle-Particle Particle-Mesh*, en  $\mathcal{O}(N)$ ). D'autres sont basées sur une résolution dans l'espace réel, comme la méthode FFP (*Fast Fourier Poisson*).

Ces méthodes peuvent être généralisées au sein de la méthode GSE, pour *Gaussian Split Ewald*. Ce formalisme permet aussi bien de décrire les méthodes basées sur des transformations de Fourier (k-GSE) que celles basées sur un calcul dans l'espace réel (r-GSE). Nous décrirons uniquement les méthodes k-GSE, l'ensemble étant exposé dans [70].

Les méthodes GSE calculent le terme réel de la même manière que dans le cas de la somme d'Ewald standard. La différence vient du traitement de la partie découlant de la distribution  $\rho_\sigma(\mathbf{r})$ .

Pour cela, elles utilisent un maillage de l'espace réel dont la distance séparant deux nœuds adjacents est notée  $h$ . Par la suite, les vecteurs  $\mathbf{r}^m$  indiquent qu'il s'agit d'un des nœuds, et une somme sur  $m$  est une somme sur tous les nœuds du maillage. Les fonctions  $\rho_\sigma$  et  $\phi_\sigma$  ont comme équivalents respectivement  $\rho_m$  et  $\phi_m$ , qui sont la distribution de charge et le potentiel électrostatique calculé sur les points du maillage.

L'opération se fait en cinq étapes :

1. la distribution de charge discrète est calculée

$$\rho_m(\mathbf{r}^m) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}^3} \sum_{\alpha} q^{\alpha} e^{-|\mathbf{r}^m - \mathbf{r}^{\alpha}|^2/2\sigma^2} ; \quad (2.22)$$

2. sa transformée de Fourier  $\tilde{\rho}_m$  est calculée de manière numérique ;
3. l'équation de Poisson est résolue dans l'espace de Fourier, ce qui revient à multiplier la distribution  $\tilde{\rho}_m$  par la transformée d'une fonction de Green modifiée  $\tilde{\gamma}_{mod}(\mathbf{r}) = G_{\sigma}(\mathbf{r}) * (1/|\mathbf{r}|)$ . La transformée de Fourier du potentiel sur le réseau est alors calculée en utilisant la relation  $\tilde{\phi}_m(\mathbf{k}) = \tilde{\gamma}_{mod}(\mathbf{k})\tilde{\rho}_m(\mathbf{k})$  ;
4. le potentiel réel sur le réseau est alors la transformée de Fourier inverse de  $\tilde{\phi}_m(\mathbf{k})$  ;
5. finalement, les potentiels atomiques sont calculées

$$\phi_c^{\alpha} = \frac{h^3}{\sqrt{2\pi\sigma^2}^3} \sum_m e^{-|\mathbf{r}^m - \mathbf{r}^{\alpha}|^2/2\sigma^2} \phi_m(\mathbf{r}^m) . \quad (2.23)$$

La force électrostatique exercée sur l'atome  $\alpha$  par la distribution  $\rho_\sigma$  peut être calculée par la formule

$$\mathbf{f}_{\sigma}^{\alpha} = \frac{q^{\alpha} h^3}{\sqrt{2\pi}^3 \sigma^5} \sum_m \mathbf{r}^m - \mathbf{r}^{\alpha} e^{-|\mathbf{r}^m - \mathbf{r}^{\alpha}|^2/2\sigma^2} \phi_m(\mathbf{r}^m) . \quad (2.24)$$

Elle remplace alors le terme réciproque et le terme d'auto-interaction de la somme d'Ewald.

Le terme de l'énergie électrostatique de la boîte de simulation  $E_\sigma$  correspondant à la distribution  $\rho_\sigma$  peut se calculer en utilisant l'équivalent de la relation (2.14), appliquée aux points du maillage

$$E_\sigma = \frac{h^3}{2} \sum_m \rho_m(\mathbf{r}^m) \phi_m(\mathbf{r}^m) . \quad (2.25)$$

## 2.3 Potentiels empiriques pour le dioxyde d'uranium

Le premier potentiel empirique utilisé pour représenter le dioxyde d'uranium, basé sur un modèle d'ions rigides, est publié en 1962 [4], sans mention des coefficients des paramètres du potentiel. Depuis, un très grand nombre de potentiels empiriques ont vu le jour, et d'autres sont proposés régulièrement. Des revues plus ou moins exhaustives sont aussi disponibles, qui permettent d'évaluer et de confronter un certain nombre de ces potentiels, en ce qui concerne les propriétés statiques, dynamiques ou thermiques [71–74]. En règle générale, ces potentiels sont soit des potentiels de paire, soit des potentiels incluant des interactions noyau-nuage électronique pour les modèles d'ions déformables. Un certain nombre de ces derniers sont issus plus ou moins directement du potentiel original de Catlow [75], qui a été utilisé et modifié de nombreuses fois depuis. Cependant, ce type de potentiels, en plus d'ajouter des degrés de libertés supplémentaires qui allongent d'autant les temps de calcul, donnent parfois des résultats non-physiques dans les configurations très éloignées de l'équilibre — comme les défauts ponctuels ou de cœurs de dislocations — qui distendent fortement la liaison effective noyau-nuage électronique.

Les premiers potentiels d'ions rigides étaient souvent basés sur la fonctionnelle de Buckingham, qui présente la particularité d'avoir une partie attractive à très courte portée due au terme en  $1/r^6$ . De ce fait, les atomes qui parviennent à passer la barrière de potentiel se rapprochent jusqu'à se superposer et acquièrent une énergie potentielle infiniment négative. Un des potentiels d'ions déformables de Jackson dérivé de l'un des potentiels de Catlow a pour particularité d'avoir un terme d'interaction O-O composé par morceaux, pour supprimer cette partie attractive non-physique [18]. Il a été modifié par Sindzingre [76] pour retirer les termes de polarisation des ions, et obtenir ainsi un potentiel d'ions rigides ayant des propriétés très similaires. Une autre famille de potentiels a évolué à partir de celui-ci, parmi lesquels le potentiel de Karakasidis [77] et celui de Morelon [56]. Ces potentiels se sont plus ou moins spécialisés dans le calcul des propriétés des

défauts de structure dans l' $\text{UO}_2$ .

Une autre classe de potentiels s'est formée autour de potentiels développés par Yamada [78] pour décrire une grande quantité de composés parmi lesquels des oxydes d'actinides (uranium, plutonium et actinides mineurs). Une des caractéristiques de ces potentiels est l'utilisation de la fonctionnelle de Morse combinée à celle de Buckingham. D'autres potentiels en sont issus, parmi lesquels celui de Basak [79], puis celui de Yakub [80]. Il a été conçu pour reproduire les propriétés thermophysiques de l' $\text{UO}_2$ , principalement à haute température, lors de la transition ordre-désordre sur le sous-réseau Oxygène.

Enfin, on peut citer les potentiels d'Arima [81], qui sont entièrement basés sur la fonctionnelle de Buckingham, et qui permettent de simuler des systèmes U-Pu-Np-O. Ils reproduisent correctement la dilatation thermique, la capacité calorifique et le module d'incompressibilité dans un domaine de température de 400 à 2 000 K. C'est le potentiel qui a la plus simple expression, étant basé uniquement sur la fonctionnelle de Buckingham (2.7).

Au lieu de traiter ici les potentiels basés sur des modèles d'ion déformable, nous concentrerons plutôt sur les modèles utilisant uniquement des potentiels de paire (ions rigides).

Chaque potentiel est développé dans le cadre d'une étude particulière, pour laquelle il est important qu'il reproduise correctement une caractéristique ou une autre du matériau. De plus, la formulation d'un potentiel utilise certaines grandeurs pour ajuster les paramètres des fonctionnelles. On peut donc grossièrement diviser en trois catégories les résultats que l'on peut obtenir avec un potentiel empirique :

- les grandeurs à partir desquelles il a été ajusté, et qui sont par construction en accord avec les données de référence utilisées ;
- les grandeurs du domaine pour lequel il a été conçu, et dans lequel le potentiel est raisonnablement fiable, s'il est de bonne qualité ;
- tout le reste, soit les grandeurs pour lesquelles le potentiel n'a absolument pas été prévu.

La plupart des potentiels publiés sont fiables dans les deux premiers cas, mais c'est aux résultats qu'ils donnent pour des grandeurs de la troisième catégorie que l'on reconnaît véritablement la qualité d'un potentiel empirique. Comme il est en règle générale impossible d'évaluer la qualité des résultats dans l'absolu, en raison du manque de données expérimentales, l'approche standard est basée sur plusieurs potentiels utilisés sur les mêmes systèmes pour faire les mêmes calculs. La dispersion des résultats permet d'améliorer la confiance que l'on peut avoir dans les résultats de simulation, et le cas échéant de voir immédiatement quand un phénomène est un artefact d'un des potentiels. Cette vérification est d'autant plus efficace que les potentiels ont des caractéristiques et des domaines d'application

différents. Cela permet de limiter les artefacts que l'on retrouverait pour plusieurs potentiels du fait de leurs similarités, le mieux étant, pour une grandeur donnée, d'avoir des calculs de potentiels pour lesquels elle est dans différentes catégories.

Comme on ne peut pas utiliser tous les potentiels publiés, et encore moins ceux qui sont en cours de création, une série de quatre potentiels a été choisie, parmi ceux qui sont actuellement les plus utilisés pour le dioxyde d'uranium. Il s'agit généralement des potentiels récents des différentes familles de potentiels empiriques pour l' $\text{UO}_2$  : ceux d'Arima, de Basak, de Morelon et d'Yakub.

Mis à part le terme Oxygène-Oxygène du potentiel de Morelon, on peut mettre tous les termes d'interaction de ces potentiels sous la forme générale

$$\phi_{AB}(r) = A_{AB} e^{-r/\rho_{AB}} - \frac{C_{AB}}{r^6} + D_{AB} [e^{-2B_{AB}(r-r_c)} - 2 e^{-B_{AB}(r-r_c)}] , \quad (2.26)$$

où les indices  $A$  et  $B$  indiquent les éléments chimiques. Les coefficients de cette équation peuvent être trouvés dans la table 2.1 pour chaque potentiel et pour chaque combinaison d'espèces chimiques. Le seul terme échappant à cette définition est celui représentant l'interaction Oxygène-Oxygène du potentiel de Morelon, qui est défini par morceaux par

$$\phi_{OO}(r) = \begin{cases} A_{OO} e^{-r/\rho_{OO}}, & 0 < r \leq 1,2 \text{ \AA} \\ \text{polynôme d'ordre 5}, & 1,2 \text{ \AA} < r \leq 2,1 \text{ \AA} \\ \text{polynôme d'ordre 3}, & 2,1 \text{ \AA} < r \leq 2,6 \text{ \AA} \\ -\frac{C_{OO}}{r^6}, & 2,6 \text{ \AA} < r \end{cases} . \quad (2.27)$$

## 2.4 Techniques de simulation en dynamique moléculaire

Dans notre étude, nous avons utilisé des techniques d'optimisation de structure (calculs statiques) et de calculs de trajectoires à températures finies (calculs dynamiques). Ces deux approches donnent des résultats complémentaires, et sont basés sur les mêmes modèles. Les calculs statiques sont basés sur la recherche d'un extrémum d'une fonction des coordonnées atomiques (positions et/ou vitesses). Les techniques de dynamique moléculaire classique quant à elles sont basées sur la résolution numériques d'équations du mouvement des atomes du système simulé. En général, ces équations sont dérivées des formalismes lagrangien ou hamiltonien de la mécanique analytique. Nous ferons ici une description rapide des techniques de bases utilisées dans la suite de notre étude, premièrement celles qui concernent les optimisations de structure, puis celles qui permettent de reproduire des ensembles standards de la physique statistique. Des descriptions plus détaillées sont disponibles dans les ouvrages de référence [66, 67], ainsi que dans des articles plus spécifiques qui seront cités plus loin.

|              | $Q$      |           |  | $A$ (eV)                |          |         |
|--------------|----------|-----------|--|-------------------------|----------|---------|
|              | U        | O         |  | U-U                     | U-O      | O-O     |
| Morelon [56] | 3,227552 | -1,613626 |  | 0                       | 566,49   | 11272,6 |
| Arima [81]   | 2,7      | -1,35     |  | $2,48128 \cdot 10^{13}$ | 55911,95 | 979,057 |
| Basak [79]   | 2,4      | -1,2      |  | 294,619                 | 693,601  | 1632,89 |
| Yakub [80]   | 2,2208   | -1,1104   |  | 187,03                  | 432,18   | 883,12  |

|         | $\rho$ (Å) |          |          | $C$ (eVÅ <sup>6</sup> ) | $D$ (eV) | $B$ (Å <sup>-1</sup> ) | $r_c$ (Å) |
|---------|------------|----------|----------|-------------------------|----------|------------------------|-----------|
|         | U-U        | U-O      | O-O      | O-O                     | U-O      | U-O                    | U-O       |
| Morelon | -          | 0,4202   | 0,1363   | 134                     | 0        | 0                      | 0         |
| Arima   | 0,072      | 0,202    | 0,332    | 17,3555                 | 0        | 0                      | 0         |
| Basak   | 0,327022   | 0,327022 | 0,327022 | 3,948                   | 0,57745  | 1,65                   | 2,369     |
| Yakub   | 0,3422     | 0,3422   | 0,3422   | 3,996                   | 0,5055   | 1,864                  | 2,378     |

TABLE 2.1 – Paramètres des potentiels empiriques, correspondant aux coefficients de l'équation (2.26).

### 2.4.1 Statique

Les calculs dynamiques permettent d'obtenir des informations importantes, principalement de deux types. Ils permettent de calculer des grandeurs en simulant différents ensembles de la physique statistique, comme l'ensemble microcanonique ou l'ensemble canonique, dans le cas d'un système proche de l'équilibre. Dans le cas d'un système hors équilibre, la possibilité de suivre le mouvement de chaque atome autorise l'étude de phénomènes dynamiques. Cependant, dans certains cas il est intéressant d'obtenir simplement des informations sur un état stable d'un système. Dans ce cas, les calculs dynamique sont inutilement coûteux en termes de temps de calculs, et on peut utiliser à la place des méthodes de calcul statiques.

Ces dernières, si elles ne permettent pas de calculer simplement certaines grandeurs dynamiques, apportent un complément intéressant aux calculs dynamiques par l'information qu'on peut en tirer sur les micro-états les plus favorables énergiquement. Comme ces états correspondent à une énergie cinétique nulle, on utilise parfois le terme *simulation à température nulle*, bien que les techniques de simulation soient très différentes, de même que la plupart des techniques d'analyse. Par ailleurs, il existe des moyens de faire des calculs statiques à température non-nulle, par exemple en utilisant l'approximation harmonique pour calculer l'entropie du système à partir de son spectre de phonons.

Un calcul statique repose sur trois éléments. Les données d'entrées sont les positions atomiques  $\{\mathbf{r}^\alpha\}$  et la boîte de simulation  $\mathbf{H}$ . À ce système on associe une fonction d'état à minimiser, qui peut être par exemple l'énergie interne, l'énergie libre ou l'enthalpie. Cette fonction est minimisée en jouant sur les données du système. Les algorithmes de minimisation les plus utilisés pour ces calculs sont entre autres le gradient conjugué, l'algorithme de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) ou la méthode *Rational Function Optimisation* (RFO). Les calculs statiques nécessaires dans le cadre de cette étude ont utilisé la méthode BFGS telle qu'implémentée dans le code GULP [82].

### 2.4.2 Ensemble micro-canonique

Dans cet ensemble, l'évolution du système simulé suit le lagrangien classique

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} m^{\alpha} \left( \frac{\partial \mathbf{r}^{\alpha}}{\partial t} \right)^2 - \Phi, \quad (2.28)$$

où  $\Phi$  est l'énergie potentielle du système. Les équations du mouvement en sont déduites en utilisant l'équation d'Euler-Lagrange

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \right) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i}, \quad (2.29)$$

où les  $q_i$  sont les coordonnées généralisées du système, et  $\dot{q}_i$  leurs dérivées respectives par rapport au temps. En identifiant ces coordonnées aux positions des atomes, on obtient les équations du mouvement classiques pour chaque atome  $\alpha$  (deuxième loi de Newton)

$$m \frac{\partial^2 \mathbf{r}^{\alpha}}{\partial t^2} = - \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}^{\alpha}}. \quad (2.30)$$

La quantité conservée au cours de l'évolution du système est l'hamiltonien

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} m^{\alpha} \left( \frac{\partial \mathbf{r}^{\alpha}}{\partial t} \right)^2 + \Phi. \quad (2.31)$$

Dans cet ensemble, l'hamiltonien est égal à l'énergie interne du système, qui est donc constante, aux erreurs numériques près. La boîte de simulation ne varie pas au cours du temps, cet ensemble correspond donc à un nombre de particules, un volume et une énergie interne constante (NVE).

Un certain nombre de méthodes numériques plus ou moins précises et performantes permettent de résoudre ces équations du mouvement en divisant le domaine temporel en pas de temps séparés par un intervalle  $\delta t$ , qui peut être fixe ou variable.

En ce qui concerne la dynamique moléculaire, l'efficacité est primordiale, et le calcul des énergies et des forces est ce qui consomme le plus de temps de calcul. Pour cette raison, les méthodes aux ordres élevés, et surtout qui nécessiteraient plus d'une évaluation des forces par pas de temps sont très rarement utilisées (comme la méthode de Runge-Kutta). Les deux classes d'intégrateurs utilisés le plus souvent sont basés soit sur un schéma aux différences finies, soit sur une méthode de type prédicteur/correcteur. Chacune a des avantages et des inconvénients qui sont développés par exemple dans [67], et nous ne détaillerons pas les dernières, qui n'ont pas été utilisées dans le cadre de cette étude. En règle générale, les deux types sont interchangeable, l'un ou l'autre étant plus favorable selon le type de simulation.

Les méthodes basées sur les différences finies sont dérivées des développements de Taylor des positions atomiques à droite et à gauche à l'instant  $t$

$$\begin{cases} \mathbf{r}^\alpha(t + \delta t) = \mathbf{r}^\alpha(t) + \delta t \frac{\partial \mathbf{r}^\alpha}{\partial t}(t) + \frac{\delta t^2}{2} \frac{\partial^2 \mathbf{r}^\alpha}{\partial t^2}(t) + \mathcal{O}(\delta t^3) \\ \mathbf{r}^\alpha(t - \delta t) = \mathbf{r}^\alpha(t) - \delta t \frac{\partial \mathbf{r}^\alpha}{\partial t}(t) + \frac{\delta t^2}{2} \frac{\partial^2 \mathbf{r}^\alpha}{\partial t^2}(t) + \mathcal{O}(\delta t^3) \end{cases} \quad (2.32)$$

$$\Rightarrow \mathbf{r}^\alpha(t + \delta t) = 2\mathbf{r}^\alpha - \mathbf{r}^\alpha(t - \delta t) + \delta t^2 \frac{\partial^2 \mathbf{r}^\alpha}{\partial t^2}(t) + \mathcal{O}(\delta t^4). \quad (2.33)$$

L'équation (2.33) est appelée *formule de Verlet*. Cette équation est indépendante des vitesses des particules, qui n'interviennent pas dans le calcul des trajectoires. On peut cependant les calculer avec la formule

$$\frac{\partial \mathbf{r}^\alpha}{\partial t}(t) = \frac{\mathbf{r}^\alpha(t + \delta t) - \mathbf{r}^\alpha(t - \delta t)}{2\delta t} \quad (2.34)$$

Il est notable que si (2.33) est précise à l'ordre quatre en  $\delta t$  à cause de l'annulation des termes d'ordre impairs, les vitesses déduites de (2.34) ne sont précises qu'à l'ordre deux. Par ailleurs, (2.33) est un schéma centré qui offre une parfaite réversibilité par rapport au temps, aux erreurs numériques près. Il s'agit d'un schéma simple, robuste et efficace.

Cependant, cette formulation n'est pas exempte de défauts. Mis à part les vitesses seulement précises à l'ordre 2, l'équation (2.33) contient une source d'erreurs numériques avec l'addition de termes en  $\mathcal{O}(\delta t^0)$  et  $\mathcal{O}(\delta t^2)$  qui ont des ordres de grandeur très différents.

Une autre formulation strictement équivalente d'un point de vue analytique est

$$\begin{cases} \mathbf{r}^\alpha(t + \delta t) & = \mathbf{r}^\alpha(t) + \delta t \frac{\partial \mathbf{r}^\alpha}{\partial t}(t + \frac{1}{2}\delta t) \\ \frac{\partial \mathbf{r}^\alpha}{\partial t}(t + \frac{1}{2}\delta t) & = \frac{\partial \mathbf{r}^\alpha}{\partial t}(t - \frac{1}{2}\delta t) + \delta t \frac{\partial^2 \mathbf{r}^\alpha}{\partial t^2}(t) \end{cases} \quad (2.35)$$

Cette formule utilise les vitesses calculées à des pas de temps intermédiaires  $t \pm \delta t$ , et cet intégrateur est appelé *Leapfrog Verlet*. La précision sur les vitesses est meilleure

que dans le cas précédent. Les vitesses aux instants  $t$  peuvent être obtenues par la relation

$$\frac{\partial \mathbf{r}^\alpha}{\partial t}(t) = \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial \mathbf{r}^\alpha}{\partial t}(t + \delta t/2) + \frac{\partial \mathbf{r}^\alpha}{\partial t}(t - \delta t/2) \right]. \quad (2.36)$$

La troisième formule dérivée de la formule de Verlet est le *Velocity Verlet*, qui fait lui aussi intervenir les vitesses de manière explicite, mais celles-ci sont calculées aux pas de temps principaux :

$$\mathbf{r}^\alpha(t + \delta t) = \mathbf{r}^\alpha(t) + \delta t \frac{\partial \mathbf{r}^\alpha}{\partial t}(t) + \frac{\delta t^2}{2} \frac{\partial^2 \mathbf{r}^\alpha}{\partial t^2}(t) \quad (2.37)$$

$$\frac{\partial \mathbf{r}^\alpha}{\partial t}(t + \delta t) = \frac{\partial \mathbf{r}^\alpha}{\partial t}(t) + \frac{\delta t}{2} \left[ \frac{\partial^2 \mathbf{r}^\alpha}{\partial t^2}(t) + \frac{\partial^2 \mathbf{r}^\alpha}{\partial t^2}(t + \delta t) \right]. \quad (2.38)$$

Les unités arithmétiques en double précision et la quantité de mémoire disponibles avec le matériel récent ont en pratique rendu ces trois formulations largement équivalentes en terme de précision et d'efficacité. Le paramètre important lors de l'utilisation de ces intégrateurs est le pas de temps  $\delta t$ . En effet, si le pas de temps est trop important, l'énergie interne du système n'est pas conservée et dévie de manière plus ou moins importante de sa valeur de départ. Des précautions doivent être prises, en particulier dans le cas d'un système contenant des particules particulièrement légères et/ou rapides, qui nécessitent un pas de temps plus faible. C'est entre autres le cas d'un système initialement loin de l'équilibre au début d'une relaxation. Ceci pris en compte, les méthodes *Velocity* et *Leapfrog Verlet* sont utilisées dans un grand nombre de codes de simulation ou d'analyse de manière interchangeable.

### 2.4.3 Contrôle de la température

Si les algorithmes décrits précédemment sont simple et efficaces pour simuler un système dans lequel l'énergie interne est conservée, il existe de nombreux cas qui justifient à la place l'utilisation d'une température fixe imposée. Par exemple, cela permet de simuler une portion de matériau qui reste à la température de son environnement en échangeant de l'énergie avec lui. Dans ce cas, la température est conservée au cours de la simulation, mais l'énergie interne fluctue, et il faut utiliser d'autres méthodes que dans le cas micro-canonique. Ces méthodes permettent de placer le système dans un ensemble ressemblant à un ensemble canonique, ou NVT (pour nombre de particules, volume et température constants).

Pour arriver à garder une température fixée, il existe différentes approches. Nous détaillerons ici deux d'entre elles, qui consistent respectivement en la correction des variables dynamiques du système après le pas d'intégration (thermostat de Berendsen), et une autre qui utilise un lagrangien différent du cas micro-canonique (thermostat de Nosé-Hoover).

### Thermostat de Berendsen

La température d'un système dynamique est directement liée à l'énergie cinétique des particules qui le composent par la relation

$$T = \frac{1}{3Nk_B} \sum_{\alpha} m^{\alpha} \left( \frac{\partial \mathbf{r}^{\alpha}}{\partial t} \right)^2, \quad (2.39)$$

dérivée du théorème d'équipartition de l'énergie. Il s'agit ici de la température cinétique, qui est une valeur instantanée, et qui peut être définie jusqu'au niveau atomique. La température thermodynamique conventionnelle  $\mathcal{T}$  correspond à la moyenne d'ensemble de cette valeur cinétique, et donc à sa valeur moyenne au cours d'une simulation si l'on peut raisonnablement appliquer l'hypothèse ergodique. Dans le cas contraire, l'interprétation est plus complexe. En règle générale en dynamique moléculaire, la température est utilisée comme quantification de l'agitation thermique dans le système simulé, ce qui ne correspond pas forcément avec une conception intuitive de la température à l'échelle macroscopique.

L'approche la plus simple du contrôle de la température, partant de cette équation, est de fixer artificiellement l'énergie cinétique, par exemple en multipliant les vitesses de chaque particule par un facteur  $\lambda$  tel que

$$\lambda^2 = \frac{T^*}{T}. \quad (2.40)$$

Dans ce cas, les particules suivent des trajectoires qui dévient de celles déduites des équations du mouvement newtoniennes de l'ensemble micro-canonique (2.30), et qui ne correspondent pas exactement à un déplacement physique. Cette modification peut être drastique, c'est pourquoi cette méthode est très rarement utilisée telle quelle, mis à part pour fixer la température initiale d'un système.

Au lieu de modifier les vitesses pour que la température reste fixe, l'approche de Berendsen consiste à faire tendre exponentiellement la température du système  $T$  vers la température cible  $T^*$ . Pour ce faire, on utilise une autre définition pour le facteur  $\lambda$  :

$$\lambda^2 = 1 + \frac{\delta t}{\tau} \left( \frac{T^*}{T} - 1 \right). \quad (2.41)$$

L'efficacité du couplage entre le système et le thermostat est contrôlée par le paramètre  $\tau$ , qui est la période caractéristique de cette décroissance. Quand cette période tend vers l'infini, on trouve un coefficient égal à un, les vitesses ne sont donc jamais modifiées et on retrouve l'ensemble micro-canonique sans contrôle de température. Au contraire, quand la période tend vers zéro, le couplage entre le thermostat et la boîte de simulation est très fort et les fluctuations de température sont très faibles. Cette valeur doit donc être choisie avec soin en fonction du système simulé, un compromis devant être trouvé entre l'amplitude des fluctuations

et le contrôle de la température. Le cas particulier  $\tau = \delta t$  correspond au facteur  $\lambda$  simple (2.40).

Par ailleurs, la modification artificielle des vitesses est ainsi d'autant plus importante que le système est loin de la température cible, et donc que le rapport des températures est loin de l'unité. En pratique, on peut vérifier *a posteriori* que les résultats de la simulation ne sont pas aberrants en observant les fluctuations de la température qui doivent être faibles, des fluctuations importantes indiquant que le système est loin de l'équilibre, et fortement contraint par le thermostat. Les principaux avantages de ce thermostat sont sa robustesse (le système va toujours tendre vers l'équilibre thermique, quel que soit son état initial), et sa simplicité. En effet, il ne nécessite qu'une passe de correction des vitesses à chaque pas de temps, après la passe d'intégration qui peut encore utiliser les méthodes de Verlet. Pour ces raisons, cette méthode est particulièrement indiquée quand le système s'éloigne de l'équilibre, et pour la relaxation d'un système avant une simulation proprement dite.

Dans tous les cas, l'ensemble généré en utilisant cette méthode n'est pas un ensemble canonique à proprement parler, mais il s'en approche pour une configuration proche de l'équilibre.

### Thermostat de Nosé-Hoover

Dans certaines circonstances, les limites du thermostat de Berendsen sont rédhibitoires, et d'autres méthodes doivent être utilisées pour générer un véritable ensemble canonique. Plutôt qu'ajouter des contraintes artificielles appliquées de manière non-physique après l'intégration des équations du mouvement, on peut utiliser un lagrangien différent du lagrangien newtonien (2.28). Ce lagrangien modifié inclut un degré de liberté supplémentaire qui correspond à une « flexibilité du temps ». Un « temps virtuel »  $\tau$  est utilisé, qui s'adapte à l'évolution du système pour en contrôler la température. Sa relation avec le temps physique est paramètre par le degré de liberté additionnel  $\xi$ , suivant la relation

$$d\tau = \xi dt . \quad (2.42)$$

À la coordonnée généralisée  $\xi$  est associée une masse fictive  $Q$ . Le lagrangien est ensuite exprimé en utilisant le temps virtuel  $\tau$

$$\mathcal{L} = \frac{\xi^2}{2} \sum_{\alpha} m^{\alpha} \left( \frac{\partial \mathbf{r}^{\alpha}}{\partial \tau} \right)^2 - \Phi + \frac{Q}{2} \left( \frac{\partial \xi}{\partial \tau} \right)^2 - N_f k_B T^* \ln(\xi) , \quad (2.43)$$

$N_f$  étant le nombre de degrés de liberté du système.

On peut directement appliquer la formule d'Euler-Lagrange à ce cas particulier pour en déduire les équations du mouvement utilisant le temps virtuel. Pour

des raisons d'interprétation et de facilité d'implémentation, on préfère souvent les écrire en fonction du temps réel :

$$\frac{\partial^2 \mathbf{r}^\alpha}{\partial t^2} = \frac{1}{m^\alpha} \mathbf{f}^\alpha - \frac{1}{\xi} \frac{\partial \xi}{\partial t} \frac{\partial \mathbf{r}^\alpha}{\partial t} \quad (2.44)$$

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = \frac{1}{\xi} \left( \frac{\partial \xi}{\partial t} \right)^2 + \frac{\xi}{Q} \sum_{\alpha} m^\alpha \left( \frac{\partial \mathbf{r}^\alpha}{\partial t} \right)^2 - \frac{N_f k_B T^* \xi}{Q}. \quad (2.45)$$

Formulé de cette manière, la modification du lagrangien revient essentiellement à ajouter un terme de friction aux équations du mouvement newtoniennes, de coefficient  $1/\xi \partial \xi / \partial t$ . Contrairement au thermostat de Berendsen, ces équations ne brisent pas la symétrie d'inversion du domaine temporel, et on peut en faire des implémentations parfaitement réversibles dans le temps [83]. Le système décrit est conservatif, mais au lieu de l'énergie interne il conserve l'hamiltonien

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} m^\alpha \left( \frac{\partial \mathbf{r}^\alpha}{\partial t} \right)^2 + \frac{Q}{2\xi^2} \left( \frac{\partial \xi}{\partial t} \right)^2 + \Phi + N_f k_B T^* \ln(\xi). \quad (2.46)$$

Cette propriété est utile pour vérifier le bon fonctionnement de l'implémentation, la variation de  $\mathcal{H}$  devant bien évidemment être négligeable pour un temps raisonnablement long.

Un tel système a une température fluctuant autour de la température du thermostat  $T^*$ . Ce thermostat est beaucoup plus rigoureux que celui de Berendsen d'un point de vue physique, et donne un vrai ensemble canonique. Il possède un paramètre ajustable, la masse fictive du thermostat, qui n'a pas de sens physique et doit être adapté, comme dans le cas du thermostat de Berendsen. Ce paramètre permet d'ajuster la « rigidité » du thermostat, la rapidité avec laquelle le système tend vers la température imposée. Une masse importante implique un couplage faible entre le thermostat et le système simulé, l'ensemble tendant vers l'ensemble micro-canonique quand  $Q$  tend vers l'infini. Une masse faible cause un couplage fort, et des oscillations de température à haute fréquence dans la boîte de simulation.

Cette méthode est particulièrement adaptée aux systèmes proches de l'équilibre. Elle est en général utilisée pour les simulations proprement dites, après une relaxation préliminaire utilisant par exemple un thermostat de Berendsen.

#### 2.4.4 Contrôle de la pression

Des méthodes similaires à celles utilisées pour contrôler la température d'un système peuvent être étendues au contrôle de la pression. Elles permettent d'approcher d'un ensemble isotherme-isobare, ou NPT (qui garde le nombre de particules,

la pression et la température constants), et peuvent être étendues à un ensemble  $N\sigma T$ , qui garde le tenseur des contraintes appliqué au système constant au lieu de la pression.

### Barostat de Berendsen

De manière similaire au traitement des vitesses avec le thermostat de Berendsen, on peut jouer sur la taille de la boîte de simulation pour augmenter ou diminuer la pression à l'intérieur. Pour faire tendre la pression  $P$  exponentiellement vers une pression fixée  $P^*$ , on il faut multiplier les longueurs du système simulé par un facteur

$$\mu = \sqrt[3]{1 - \frac{\delta t}{\tau_P}(P^* - P)} . \quad (2.47)$$

Cette expression peut être étendue pour contrôler la contrainte  $\sigma^*$  au lieu de la pression  $P^*$ , dans ce cas  $\mu$  est un tenseur d'ordre 2. Dans un code utilisant des coordonnées réduites

$$\mathbf{q}^\alpha = \mathbf{H}^{-1} \mathbf{r}^\alpha , \quad (2.48)$$

où  $\mathbf{H}$  est le tenseur correspondant à la boîte de simulation, l'application du barostat de Berendsen revient simplement à faire la transformation

$$\mathbf{H} \rightarrow \mu \mathbf{H} \quad (2.49)$$

sans modifier les coordonnées internes des atomes.

Cette méthode a les mêmes avantages et inconvénients que le thermostat de Berendsen avec lequel elle peut être couplée facilement. La période  $\tau_p$  est aussi un paramètre ajustable, qui est lié à la vitesse de convergence de la pression vers la pression cible. Comme dans le cas du thermostat, on retrouve l'ensemble microcanonique à la limite  $\tau_p \rightarrow \infty$ .

Ce barostat a les mêmes avantages que le thermostat en termes de facilité d'implémentation et d'intégration aux différents intégrateurs de Verlet, et les deux peuvent être couplés très facilement pour générer une approximation d'ensemble isotherme-isobare.

### Barostat de Parrinello-Rahman

Le barostat de Parrinello-Rahman [84] est basé sur un lagrangien dérivé de celui du thermostat de Nosé-Hoover. L'implémentation utilisée est basée sur l'intégrateur développé par Martyna [83] à partir de ce barostat. Des degrés de liberté supplémentaires sont ajoutés, correspondant aux composantes du tenseur  $\mathbf{H}$ , associés aux impulsions généralisées  $\mathbf{P}_g$  et à la masse  $W$ . Les équations du mouvement

pour ce système étendu (particules, thermostat et barostat) sont

$$\frac{\partial \mathbf{r}^\alpha}{\partial t} = \frac{\mathbf{p}^\alpha}{m^\alpha} + \frac{\mathbf{P}_g}{W} \mathbf{r}^\alpha \quad (2.50)$$

$$\frac{\partial \mathbf{p}^\alpha}{\partial t} = \mathbf{f}^\alpha - \frac{\mathbf{P}_g}{W} \mathbf{p}^\alpha - \left( \frac{1}{N_f} \right) \frac{\text{tr}(\mathbf{P}_g)}{W} \mathbf{p}^\alpha - \frac{\partial \xi}{\partial t} \mathbf{p}^\alpha \quad (2.51)$$

$$\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} = \frac{\mathbf{P}_g \mathbf{H}}{W} \quad (2.52)$$

$$\frac{\partial \mathbf{P}_g}{\partial t} = \det(\mathbf{H})(\sigma_{\text{ext}} - \sigma) + \frac{1}{N_f} \sum_{\alpha} \frac{(\mathbf{p}^\alpha)^2}{m^\alpha} \mathbf{I} - \frac{p^\xi}{Q} \mathbf{P}_g \quad (2.53)$$

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = \frac{p^\xi}{Q} \quad (2.54)$$

$$\frac{\partial p^\xi}{\partial t} = \sum_{\alpha} \frac{(\mathbf{p}^\alpha)^2}{m^\alpha} + \frac{1}{W} \text{tr}(\mathbf{P}_g^t \mathbf{P}_g) - (N_f + 9) k_B T^* . \quad (2.55)$$

De la même manière que pour le thermostat de Nosé-Hoover, les masses fictives  $Q$  et  $W$  doivent être ajustées pour autoriser les fluctuations tout en gardant la température et la contrainte dans des domaines raisonnables.

### 2.4.5 Contrôle du taux de déformation

Les ensembles décrits précédemment (NVE, NVT, NPT,  $N\sigma T$ ) permettent la description d'une configuration proche de l'équilibre dans différents ensembles thermodynamiques. Cependant, pour l'étude de la réponse mécanique de la boîte de simulation, il faut pouvoir la déformer de manière dynamique. Pour cela, une procédure particulière est employée.

Un intervalle de temps  $\Delta t$  est défini, multiple du temps élémentaire  $\delta t$  tel que

$$\Delta t = n \cdot \delta t . \quad (2.56)$$

Tous les  $n$  pas de temps, on applique à la boîte et aux positions atomiques les transformations respectives

$$\mathbf{H} \rightarrow \mathbf{H} + \boldsymbol{\delta} \otimes \mathbf{H} \quad (2.57)$$

et

$$\mathbf{r}^\alpha \rightarrow \mathbf{r}^\alpha + \boldsymbol{\delta} \otimes \mathbf{r}^\alpha , \quad (2.58)$$

où  $\boldsymbol{\delta}$  est un paramètre de la simulation. Lorsque les coordonnées réduites (2.48) sont utilisées, cela revient à appliquer uniquement la transformation (2.57). Un terme diagonal  $\delta_{ii}$  non nul implique une déformation dans la direction correspondante, élongation s'il est positif, compression s'il est négatif. De même, un terme non nul hors de la diagonale cause une modification des angles de la boîte de simulation.

Les échelles de temps associées à la dynamique moléculaire impliquent des taux de déformation supérieurs de plusieurs ordres de grandeur à leurs pendants expérimentaux. Cela signifie que les résultats ne sont pas toujours directement comparables à un résultat expérimental. Une illustration de ceci est la rupture du matériau. Dans le cas d'une rupture fragile, la courbe expérimentale de la contrainte en fonction de la déformation s'arrête brutalement après un régime élastique linéaire. Le même test réalisé à l'échelle atomique donne un résultat complètement différent une fois passé le point de rupture. En effet, si la contrainte s'annule immédiatement à l'échelle expérimentale (de l'ordre du millième de seconde), ce n'est pas le cas à l'échelle atomique, à laquelle la rupture des liaisons successives n'est pas instantanée mais prend un certain nombre de picosecondes, voire de nanosecondes. La courbe contrainte-déformation qui en résulte présente donc un régime après la rupture pour lequel la contrainte diminue en valeur absolue, mais n'est pas nulle.

Cette méthode peut être couplée avec un thermostat pour décrire un pseudo-ensemble statistique NÉT. Chaque intervalle  $\Delta t$  entre deux déformations peut alors être considéré comme une relaxation à volume constant et température contrôlée. Cela permet le calcul de grandeurs instantanées, en fait une moyenne sur cet intervalle de temps. Cependant, de même que le barostat de Berendsen qui a un fonctionnement similaire, la modification régulière de la boîte ne correspond pas à un ensemble statistique courant. De ce fait, les grandeurs calculées sur un intervalle de temps plus long peuvent ne pas avoir de sens physique, particulièrement lorsque le système est loin de l'équilibre comme dans le cas de la rupture.

Malgré ces points qui rendent plus délicate la comparaison directe des grandeurs calculées aux résultats expérimentaux, cette méthode est particulièrement utile pour décrire les phénomènes transitoires. Dans ce cas sa résolution de l'ordre de la picoseconde devient un avantage.

## 2.5 Propriétés des systèmes simulés

### 2.5.1 Critères de désordre

Il existe plusieurs paramètres permettant de distinguer les atomes ordonnés d'un cristal des atomes entourant ou faisant partie d'un défaut. Ils sont en général basés sur une grandeur physique, comme l'énergie interne ou la contrainte locale, ou sur des considérations géométriques. La méthode utilisée au cours de cette étude pour extraire les défauts de structure des résultats de simulation basée sur ces critères est exposée plus en détail dans l'annexe A.

### Critère énergétique

Le critère de désordre le plus simple est basé sur l'énergie potentielle et/ou l'énergie cinétique des atomes. Il consiste à définir un seuil d'énergie au-dessus duquel l'atome est considéré comme ayant une énergie anormale, et donc faisant partie d'un défaut. Ce critère demande souvent très peu de puissance de calcul, puisque les énergies des atomes sont souvent dans les résultats des codes de dynamique.

Cependant, l'énergie fluctue beaucoup à l'intérieur d'une même boîte de simulation, et dépend fortement de la température du cristal. Les fluctuations à l'intérieur du cristal signifient qu'il peut y avoir des atomes avec une énergie plus élevée que la moyenne dans le cristal parfait, et des atomes avec une énergie plus faible dans les défauts. Par ailleurs, la moyenne ainsi que la déviation standard des énergies atomiques augmentent avec la température de la boîte (fig. 2.3), rendant impossible l'utilisation d'un critère de seuil unique pour différentes températures. De plus, dans le cas d'un matériau composé de différents sous-réseaux, chacun a une énergie moyenne différente, ce qui impose aussi de définir des valeurs-seuil par sous-réseau.

Lors de simulations d' $\text{UO}_2$  à  $n$  températures différentes, il faudrait donc calculer  $2n$  valeurs-seuil pour pouvoir isoler les atomes des défauts. Cette caractéristique rend le critère énergétique particulièrement peu adapté à la détection de défauts de structure. Un certain nombre d'autres critères, plus perfectionnés et basés sur des considérations géométriques moins sensibles à l'agitation thermique, ont donc été conçus.

### Paramètre de centro-symétrie

Le paramètre de centro-symétrie (CSP, pour *Centro-Symmetry Parameter*) est un paramètre géométrique simple proposé initialement pour étudier la nucléation de dislocations lors de simulations de nano-indentation [85]. Il est basé sur une liste de premiers voisins ordonnée : à chaque voisin correspond un voisin opposé clairement identifié. Cette liste de premiers voisins suppose la connaissance préalable de la coordinence des atomes dans le réseau étudié. Le paramètre de centro-symétrie de l'atome  $\alpha$  est ensuite défini par l'équation

$$C^\alpha = \sum_{(\beta,\gamma)} |\mathbf{r}^{\alpha\beta} + \mathbf{r}^{\alpha\gamma}|^2. \quad (2.59)$$

Dans cette équation, les atomes  $\beta$  et  $\gamma$  sont des voisins de l'atome  $\alpha$  dans des directions opposées. Dans un cristal parfait, on a pour chaque  $\beta$  :  $\mathbf{r}^{\alpha\beta} - \mathbf{r}^{\alpha\gamma} = \mathbf{0}$ , et donc  $C^\alpha = 0$ .

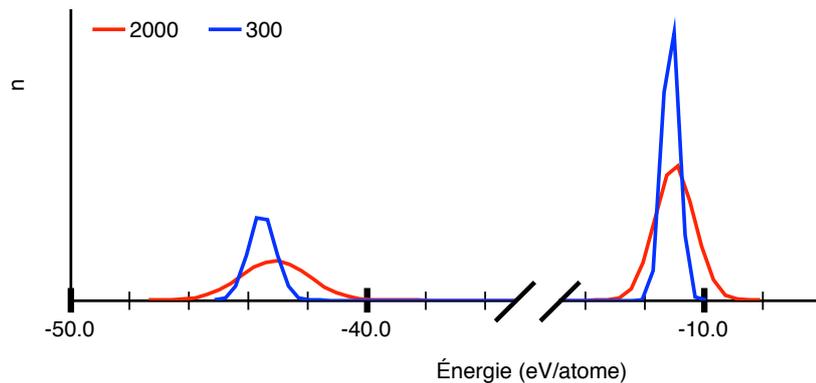


FIGURE 2.3 – Histogramme montrant la répartition de l'énergie potentielle parmi les atomes d'une configuration contenant un dipôle de dislocation, à 300 et 2 000 K. On note les deux pics correspondant aux deux sous-réseaux. De plus, chaque pic se décale et s'élargit avec l'augmentation de la température. Pour plus de détails sur les critères de défauts, voir l'annexe .

Ce critère permet d'éviter les problèmes du critère énergétique en ne dépendant que de l'environnement local de l'atome considéré, et en offrant une relative tolérance aux fluctuations thermiques. De plus, il est simple à calculer aussi bien en terme d'algorithme que de temps de calcul, puisque la liste de voisins est systématiquement calculée par ailleurs dans la plupart des codes d'analyse. Cependant, son principal point faible est évidemment qu'il n'est utilisable que pour les sites atomiques à symétrie centrale.

## CNA

Le paramètre CNA (*Common Neighbour Analysis*) est plus complexe que le paramètre de centro-symétrie, et a été décrit par Honeycutt [86]. Il s'agit de 4 indices  $ijkl$  qui caractérisent une paire d'atomes  $\alpha$  et  $\beta$ , et qui sont définis de la manière suivante :

- $i$  est égal à 1 si  $\alpha$  et  $\beta$  sont premiers voisins, ou à 2 sinon ;
- $j$  est le nombre de voisins communs à la fois à  $\alpha$  et à  $\beta$  ;
- $k$  est le nombre de liaisons entre ces voisins communs ;
- $l$  différencie des configurations ayant les mêmes indices  $i$ ,  $j$  et  $k$ .

Les valeurs de ces indices sont connues pour un grand nombre de structure cristallines de références, voir table 2.2. Un cristal se caractérise à partir des indices CNA en quantifiant la distribution des indices. Par exemple, dans un réseau cubique à faces centrées parfait, toutes les liaisons ont les indices 1421, alors que dans un réseau hexagonal compact, la moitié des liaisons est 1421, et l'autre 1422.

| Indices | Cubique faces centrées | Cubique centré | Hexagonal compact |
|---------|------------------------|----------------|-------------------|
| 1421    | 1                      | 0              | 0.5               |
| 1422    | 0                      | 0              | 0.5               |
| 1441    | 0                      | 3/7            | 0                 |
| 1661    | 0                      | 4/7            | 0                 |

TABLE 2.2 – Valeurs de références du paramètre CNA

Indices de la *CNA* correspondant à quelques structures cristallines de référence. Les valeurs sont les populations relatives (e. g., dans une structure cubique centrée, 3/7 des liaisons ont les indices 1441, et le reste 1661).

Cela complique l'interprétation des résultats, puisque cette répartition est sensible à des fluctuations statistiques, et ne permet l'identification que de structures connues par avance.

Par ailleurs, la définition originale du paramètre CNA le restreignait aux systèmes contenant une seule espèce chimique. Il a depuis été étendu pour s'adapter aux systèmes diatomiques [87].

## CNP

Pour combler les lacunes des paramètres CSP et CNA, un troisième paramètre a été proposé appelé paramètre d'environnement commun (CNP, *common neighbourhood parameter*). Il est défini pour chaque atome  $\alpha$  par l'équation

$$Q^\alpha = \frac{1}{n^\alpha} \sum_{\beta}^{n^\alpha} \left| \sum_{\gamma}^{n^{\alpha\beta}} (\mathbf{r}^{\alpha\gamma} + \mathbf{r}^{\beta\gamma}) \right|^2, \quad (2.60)$$

dans laquelle  $\beta$  parcourt les  $n^\alpha$  voisins de l'atome  $\alpha$ , et  $\gamma$  les  $n^{\alpha\beta}$  voisins communs aux atomes  $\alpha$  et  $\beta$  [88].

Un atome est considéré comme faisant partie d'un défaut s'il a un paramètre  $Q^\alpha$  supérieur à une valeur-seuil. En pratique, nous avons utilisé une valeur de 20 qui offre une précision et une robustesse vis-à-vis de l'agitation thermique suffisante.

Le principal avantage par rapport au paramètre de centro-symétrie est qu'aucune connaissance de la structure n'est nécessaire mis les premiers voisins de chaque atome. De plus, la structure peut ne pas être centro-symétrique, et les atomes peuvent avoir n'importe quelle coordinence. Ce paramètre est aussi beaucoup moins complexe que le paramètre de CNA d'un point de vue algorithmique. Il permet d'identifier clairement et simplement les atomes faisant partie d'un défaut avec un simple critère de seuil. Pour ces raisons, il s'agit du principal critère utilisé dans cette étude pour caractériser l'état d'ordre d'un atome.

| Valeurs du paramètre CNP ( $\text{\AA}^2$ ) | Type d'environnement local                      |
|---|---|
| 0-3   | Cristal parfait                                 |
| 3-12  | Interface entre deux structures différentes     |
| 12-25                                       | Interface entre un défaut et le cristal parfait |
| à partir de 25                              | Défaut  |

TABLE 2.3 – Valeurs typiques du paramètre CNP dans les simulations d'un cristal de dioxyde d'uranium contenant des défauts de structure. Les valeurs-seuil correspondent à des minima des histogrammes du paramètre CNP (fig. 2.4).

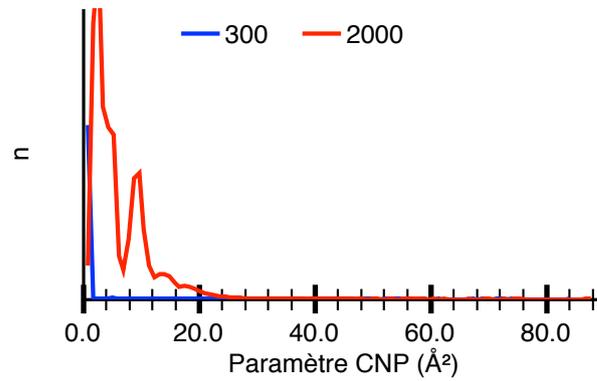


FIGURE 2.4 – Histogramme montrant la répartition du paramètre CNP parmi les atomes d'une configuration contenant un dipôle de dislocation. Bien qu'on observe une forte augmentation de la fraction d'atomes perturbés (CNP entre 4 et 30  $\text{\AA}^2$ ), on peut considérer pour toute cette gamme de température que tous les atomes au-delà de 30  $\text{\AA}^2$  font partie des défauts. Il s'agit de la même configuration que pour la fig. 2.3. Pour plus de détails sur les critères de défauts, voir l'annexe .

Dans le cas d'une boîte de simulation contenant un cristal d' $\text{UO}_2$  avec des défauts de structure, la grande majorité des atomes a un paramètre CNP très proche de zéro (fig. 2.4). Ensuite, l'histogramme décroît très rapidement pour atteindre un minimum vers 3  $\text{\AA}^2$ . Il y a ensuite un autre minimum aux alentours de 12  $\text{\AA}^2$ , puis l'histogramme s'annule vers 25  $\text{\AA}^2$ . Au-delà, il ne reste plus que du bruit de fond très faible, qui correspond aux atomes ayant un environnement complètement désordonné. Ces valeurs remarquables permettent de séparer des atomes en fonction de leur environnement local (table 2.3).

Lors de nos simulations, ce paramètre a été calculé sur chaque sous-réseau séparément, sans tenir compte des voisins d'espèce différente de celle de l'atome considéré. Comme ce paramètre ne dépend que du caractère ordonné de l'environnement

local, et pas de l'éloignement des voisins ou de la coordinence, les paramètres obtenus sur les deux sous-réseaux sont donc directement comparables. Par la suite, le paramètre CNP est calculé séparément sur chacun des deux sous-réseaux.

## 2.5.2 Formulation continue

Les grandeurs habituelles manipulées au cours de simulations de dynamique moléculaire sont des grandeurs atomiques, comme l'énergie potentielle, qui varie d'un atome à l'autre. Cependant, ces grandeurs peuvent s'avérer problématiques pour plusieurs raisons, en particulier dans des situations où il y a un dialogue entre des modèles mésoscopiques ou macroscopiques et un modèle de dynamique moléculaire. Premièrement, un certain nombre de grandeurs, comme le tenseur des contraintes, n'ont pas de sens physique à l'échelle atomique. On utilise alors des grandeurs proches comme équivalent du tenseur des contraintes de Cauchy (le viriel, par exemple) mais ce choix n'est pas toujours naturel. D'autre part, si les grandeurs atomiques sont définies aux positions précises des atomes du système, la plupart des modèles travaillant à des échelles supérieures utilisent des grandeurs définies en des points arbitraires, qui ne correspondent pas aux positions atomiques, ou des champs continus dans l'espace. À l'interface avec ce type de modèles se pose donc la question de la valeur de ces champs autour des positions atomiques.

Un autre problème, cette fois lié aux caractéristiques du matériau étudié, est que l'on a le plus souvent une distribution bimodale des propriétés atomiques, un pôle correspondant aux atomes d'uranium, et l'autre aux atomes d'Oxygène. La valeur physique des grandeurs d'un point de vue continue ne peut pas dépendre de la localisation des espèces chimiques dans la boîte de simulation. Il est donc intéressant d'avoir des équivalents aux grandeurs atomiques courantes qui soient à la fois définis de manière continue pour tout l'espace, et indépendantes des « détails d'implémentation » du modèle, en l'occurrence la nature des atomes et leurs positions.

Le théorème du viriel était originellement développé pour calculer la pression résultant de l'interaction de molécules dans un volume donné [89]. La définition locale utilisée comme équivalent du tenseur des contraintes atomique a montré ses limites [90]. Des grandeurs équivalentes ont été dérivées des équations de conservation de la quantité de mouvement pour un *point spatial* (c'est-à-dire indépendamment des positions atomiques), à partir de la distribution d'atomes autour de ce point [91]. Cette approche étant originellement peu pratique d'utilisation de par sa complexité, elle a été étendue et améliorée [92, 93]. Ces méthodes étaient basées sur l'utilisation de fonctions de Dirac pour représenter les distributions des grandeurs atomiques. Cela a été généralisé à des fonctions continues, par la suite appelées *fonctions de localisation* [94]. Par la suite, ce formalisme est généralement

appelé *formalisme de Hardy*.

Les développements issus de ce formalisme ne sont pas encore intégrés dans les ouvrages de référence, et sont dispersés dans de nombreux articles [90, 95–98]. Nous exposerons donc ici les principaux résultats utilisés par la suite pour l'interprétation et la visualisation de résultats de simulation. Les calculs correspondant ont été implémentés dans le code de calcul qui a été développé spécifiquement dans le cadre de ces travaux.

### Fonction de localisation

Dans ce formalisme, la fonction de localisation, ou fonction de forme  $\omega(\mathbf{r})$  fait le lien entre la représentation atomistique discrète et la représentation continue. Cette fonction permet la distribution des propriétés d'un atome dans l'espace autour de lui, de manière similaire aux distributions supplémentaires utilisées dans la méthode d'Ewald. La formulation originale de Hardy utilisait d'ailleurs une fonction gaussienne pour cela. Cependant, pour des raisons d'efficacité des calculs utilisant ce formalisme, on préfère généralement utiliser une fonction à support borné, qui permet très simplement d'établir un rayon de coupure autour du point spatial considéré. Cela permet de localiser les calculs, de la même manière que le rayon de coupure utilisé pour les potentiels de paire. L'utilisation de mécanismes similaires permet aussi de faciliter l'intégration de ces calculs dans des codes de dynamique moléculaire existants, et de se baser sur les structures de données existantes (comme les cellules ou les listes de voisins).

Une fois définie, la fonction de localisation est utilisée pour formuler trois champs de densité fondamentaux : le champ de densité de masse  $\rho(\mathbf{r})$ , le champ de densité d'impulsion  $\mathbf{p}(\mathbf{r})$ , et le champ de densité d'énergie  $U(\mathbf{r})$ , dont les définitions sont respectivement

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} m^{\alpha} \omega(\mathbf{r}^{\alpha} - \mathbf{r}) , \quad (2.61)$$

$$\mathbf{p}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} m^{\alpha} \mathbf{v}^{\alpha} \omega(\mathbf{r}^{\alpha} - \mathbf{r}) , \quad (2.62)$$

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \left( \frac{m^{\alpha} |\mathbf{v}^{\alpha}|^2}{2} + \Phi^{\alpha} \right) \omega(\mathbf{r}^{\alpha} - \mathbf{r}) . \quad (2.63)$$

Ces champs sont ensuite utilisés pour dériver les grandeurs continues, en utilisant les lois de conservation standard de la masse, de l'énergie et de la quantité de mouvement.

On déduit naturellement de ces expressions que la fonction de localisation  $\omega$  a comme dimension l'inverse d'un volume. Quelle que soit la forme de la fonction de

localisation, elle doit être *normalisée*, c'est-à-dire être telle que

$$\int \omega(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} = 1 . \quad (2.64)$$

De plus, si on définit  $\mathbf{q} = \mathbf{r}^\alpha - \mathbf{r}$ , elle obéit à la relation

$$\frac{\partial \omega(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\partial \omega(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}} \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \mathbf{r}} = - \frac{\partial \omega(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}} . \quad (2.65)$$

On définit à partir de cette fonction la *fonction de liaison*, qui joue pour les liaisons atomiques le même rôle de pondération que la fonction de localisation pour les atomes individuels

$$B^{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \int_0^1 \omega(\lambda \mathbf{r}^{\alpha\beta} + \mathbf{r}^\beta - \mathbf{r}) \, d\lambda . \quad (2.66)$$

Ces propriétés ne définissent pas la fonction  $\omega$  de manière unique, et de fait il y a une infinité de possibilités. Les principales sont une fonction gaussienne, une fonction polynomiale, ou une fonction constante. La gaussienne était la fonction de localisation choisie par Hardy, mais a été peu utilisée par la suite. Le choix le plus courant est une fonction cubique définie par

$$\omega(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1 - 3(|\mathbf{r}|/r_c)^2 + 2(|\mathbf{r}|/r_c)^3 & \text{pour } |\mathbf{r}| < r_c \\ 0 & \text{pour } |\mathbf{r}| > r_c \end{cases} . \quad (2.67)$$

Cette fonction présente l'avantage d'être continue et dérivable à l'origine et au rayon de coupure, ce qui diminue les fluctuations dues aux atomes qui sont à la limite du rayon de coupure [96]. De plus, son expression simple est maniable d'un point de vue numérique, et permet de calculer la fonction de liaison de manière simple et précise par quadrature de Gauss.

La dernière fonction de localisation est une fonction marche [98]

$$\omega(\mathbf{r}) = \begin{cases} a & \text{pour } |\mathbf{r}| < r_c \\ 0 & \text{pour } |\mathbf{r}| > r_c \end{cases} . \quad (2.68)$$

Cette fonction a l'avantage de la simplicité, mais l'inconvénient d'être discontinue au rayon de coupure, ce qui provoque des fluctuations indésirables. Alternativement, on peut utiliser une combinaison de marches successives, pour diminuer l'amplitude de ces fluctuations [99].

Toutes ces formulations de la fonction de localisation sont valides. Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé uniquement la formulation cubique (2.67) pour tous les calculs faisant intervenir une fonction de localisation, pour des raisons de simplicité et de cohérence.

### Champs continus

Par analogie avec le champ de densité de masse (2.61), on définit le champ de densité de charge

$$q(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} q^{\alpha} \omega(\mathbf{r}^{\alpha} - \mathbf{r}) . \quad (2.69)$$

Par ailleurs, les champ de vitesse et de température locales sont définis de manière analogue à leurs équivalents continus :

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{p}(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} = \frac{\sum_{\alpha} m^{\alpha} \mathbf{v}^{\alpha} \omega(\mathbf{r}^{\alpha} - \mathbf{r})}{\sum_{\alpha} m^{\alpha} \omega(\mathbf{r}^{\alpha} - \mathbf{r})} \quad (2.70)$$

$$T(\mathbf{r}) = \frac{1}{3k_{\text{B}}} \frac{\sum_{\alpha} m^{\alpha} |\mathbf{v}^{\alpha}|^2 \omega(\mathbf{r}^{\alpha} - \mathbf{r})}{\sum_{\alpha} \omega(\mathbf{r}^{\alpha} - \mathbf{r})} , \quad (2.71)$$

où  $k_{\text{B}}$  est la constante de Boltzmann.

### Tenseur des contraintes

Pour l'étude de la mécanique d'un matériau, les grandeurs primordiales sont le tenseur des déformations et le tenseur des contraintes. Cependant, s'ils ont des définitions évidentes dans le cas d'un milieu continu, ce n'est pas le cas quand le milieu est discret, et que les grandeurs physiques ne sont par définition définies qu'aux positions atomiques. De ce fait, de nombreuses approches différentes ont été employées pour définir un équivalent atomique du tenseur des contraintes de Cauchy macroscopique.

Le théorème du viriel donne une définition d'une de ces grandeurs analogues, à l'échelle de la boîte de simulation

$$\boldsymbol{\sigma} = -\frac{1}{V} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{\mathbf{f}^{\alpha\beta} \otimes \mathbf{r}^{\alpha\beta}}{2} + \sum_{\alpha} m^{\alpha} \mathbf{v}^{\alpha} \otimes \mathbf{v}^{\alpha} . \quad (2.72)$$

Historiquement, une des premières définitions du tenseur des contraintes atomique [100] utilise une définition proche. Le tenseur des contraintes atomique de Piola-Kirchhoff s'écrit alors pour l'atome  $\alpha$

$$\boldsymbol{\pi}^{\alpha} = \frac{1}{V^{\alpha}} \sum_{\beta} \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{R}^{\alpha\beta}} \frac{\mathbf{R}^{\alpha\beta} \otimes \mathbf{R}^{\alpha\beta}}{R^{\alpha\beta}} , \quad (2.73)$$

où  $V^{\alpha}$  est un volume équivalent atomique (il est souvent égal au volume de la boîte divisé par le nombre d'atomes). Contrairement à l'équation (2.72), cette expression utilise les coordonnées d'une configuration de référence à l'équilibre  $\mathbf{R}$  et la somme parcourt tous les atomes  $\beta$  interagissant avec  $\alpha$ .

Un tenseur de Cauchy peut aussi être utilisé dans une forme locale [92, 93], en omettant le terme cinétique,

$$\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{\mathbf{f}^{\alpha\beta} \otimes \mathbf{r}^{\alpha\beta}}{2} + \frac{1}{\Omega} \sum_{\alpha} \sum_{\gamma} \frac{\mathbf{f}^{\alpha\gamma} \otimes \mathbf{r}^{\alpha\gamma} l^{\alpha\gamma}}{2}. \quad (2.74)$$

Ici, les sommes sur  $\alpha$  et  $\beta$  parcourent tous les atomes contenus dans un volume  $\Omega$  centré sur  $\mathbf{r}$ , et la somme sur  $\gamma$  parcourt tous les atomes avec lesquels  $\alpha$  interagit, mais qui ne sont pas contenus dans  $\Omega$ . La fonction  $l^{\alpha\gamma}$  mesure la longueur de la liaison entre  $\alpha$  et  $\gamma$  contenue dans  $\Omega$ . Le volume  $\Omega$  est fixé de manière arbitraire ; un petit volume cause des fluctuations importantes alors qu'un grand volume implique des calculs plus lourds. Ce tenseur est une grandeur atomique, et donc non définie en-dehors de l'ensemble  $\{\mathbf{r}^{\alpha}\}$  positions des atomes de la boîte. Il est donc inadapté à un formalisme continu

Une dérivation du tenseur des contraintes de Cauchy à partir des champs de Hardy peut se faire à partir de l'équation de conservation de l'énergie dans le milieu [94–96, 101]. Le tenseur des contraintes qui en découle s'écrit

$$\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r}) = - \left\{ \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \mathbf{f}^{\alpha\beta} \otimes \mathbf{r}^{\alpha\beta} B^{\alpha\beta}(\mathbf{r}) + \sum_{\alpha} m^{\alpha} \mathbf{u}^{\alpha} \otimes \mathbf{u}^{\alpha} \omega(\mathbf{r}^{\alpha} - \mathbf{r}) \right\}, \quad (2.75)$$

où  $\mathbf{u}^{\alpha}$  est la différence entre la vitesse de l'atome  $\alpha$  et le champ de vitesse continu :  $\mathbf{u}^{\alpha} = \mathbf{v}^{\alpha} - \mathbf{v}$ . La fonction de liaison  $B$  qui intervient dans cette expression a un rôle similaire à la fonction  $l$  de l'équation (2.73), à savoir mesurer la longueur de la liaison entre  $\alpha$  et  $\beta$  pondérée en fonction de son éloignement au point  $\mathbf{r}$  considéré. La ressemblance avec le viriel (2.72) et la contrainte locale (2.73) est forte, les principales différences étant l'ajout des fonctions  $\omega$  et  $B$ , et l'absence du terme en  $1/V$ , implicitement pris en compte dans les fonctions de forme et de liaison. Ce champ tensoriel peut être calculé en tout point  $\mathbf{r}$  de l'espace.

Le premier tenseur des contraintes de Piola-Kirchhoff peut être dérivé en utilisant le même formalisme [102], avec la forme

$$\boldsymbol{\pi}(\mathbf{r}) = - \left\{ \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \mathbf{f}^{\alpha\beta} \otimes \mathbf{R}^{\alpha\beta} B^{\alpha\beta}(\mathbf{r}) \right\}. \quad (2.76)$$

Dans ce cas, le terme cinétique est implicitement pris en compte par l'utilisation des coordonnées lagrangiennes  $\{\mathbf{R}^{\alpha}\}$ .

Cependant, si les tenseurs ainsi dérivés sont des équivalents rigoureux des grandeurs continues, l'utilisation de la fonction de liaison pose des problèmes en terme

de temps de calcul. En effet, l'intégrale qu'elle contient doit être calculée de manière numérique pour chaque paire d'atomes, par exemple en utilisant une quadrature de Gauss.

Lorsqu'il s'agit de faire de la visualisation, on utilise donc plutôt un viriel local. C'est une moyenne locale des viriels atomiques pondérés par leur éloignement du point considéré, qui s'écrit

$$\bar{\boldsymbol{\sigma}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{V} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{\alpha \in V} \sum_{\beta \neq \alpha} \mathbf{f}^{\alpha\beta} \otimes \mathbf{r}^{\alpha\beta} + \sum_{\alpha} m^{\alpha} \mathbf{v}^{\alpha} \otimes \mathbf{v}^{\alpha} \right\} . \quad (2.77)$$

Il a été montré [96] que le viriel local et le tenseur des contraintes (2.75) tendent vers une limite commune quand le rayon de coupure croît, cependant le tenseur  $\boldsymbol{\sigma}$  converge plus rapidement.

Le tenseur de Cauchy continu  $\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r})$  et le viriel moyen  $\bar{\boldsymbol{\sigma}}(\mathbf{r})$  peuvent être utilisés alternativement selon les besoins. Le viriel local a l'avantage d'être plus facile à calculer en post-traitement (en particulier si les fichiers de données contiennent les viriels atomiques) et l'inconvénient d'induire plus de fluctuations locales dans le champ de contraintes. Pour la suite de ces travaux, les tenseurs des contraintes issus de simulations ont été calculés en utilisant le viriel local, associé à un rayon de coupure identique à celui des potentiels interatomiques, le plus souvent de 12,5 Å. Il a été montré qu'aux rayons de coupure de l'ordre de 10 Å, les deux méthodes étaient équivalentes [96].

### Tenseur des déformations

Le tenseur des déformations ne peut pas se déduire des principes de la physique statistique de la même manière que le tenseur des contraintes. Le principal problème est encore lié au caractère discret de la matière dans les modèles atomistiques, qui empêche de calculer un champ de déplacement continu et les grandeurs qui en découlent. Des méthodes ont été proposées, par exemple basés sur les polyèdres de Voronoï. Cependant, cette approche — si elle semble satisfaisante sur le plan théorique — est excessivement difficile à implémenter, de par la complexité du calcul du pavage de Voronoï, et ensuite du calcul de la déformation des polyèdres.

Plus récemment, une approche différente a été développée, basée sur une technique d'homogénéisation proche de celle de Hardy [95,97,99]. Si  $\mathbf{r}^{\alpha\beta}$  est la différence entre les positions des atomes  $\alpha$  et  $\beta$  à un instant donné, et  $\mathbf{R}^{\alpha\beta}$  la différence entre leurs positions respectives dans une configuration de référence, on peut utiliser la définition du tenseur gradient de déformation  $\mathbf{F}$  de la mécanique des milieux continus

$$\mathbf{r}^{\alpha\beta} = \mathbf{F} \mathbf{R}^{\alpha\beta} . \quad (2.78)$$

Dans un milieu continu, cette relation serait vraie au premier ordre au voisinage de  $\mathbf{r}^\alpha$  avec un gradient de déformation atomique unique  $\mathbf{F}^\alpha$  pour tous les atomes  $\beta$  voisins de  $\alpha$ . L'équation précédente est alors un système avec autant d'équation que l'atome  $\alpha$  a de voisins, et comme inconnues les 9 composantes de  $\mathbf{F}^\alpha$ . Cependant, ce n'est en général pas le cas lorsque l'on considère les déplacements des atomes qui d'une part ne se comportent pas comme un milieu continu, et d'autre part sont soumis à l'agitation thermique. Dans ce cas, l'équation (2.78) n'a en général pas de solution exacte, puisque le système est largement sur-déterminé. On essaie alors de trouver une solution approchée  $\tilde{\mathbf{F}}^\alpha$  qui minimise la différence quadratique  $\chi^\alpha$  entre les positions instantanées  $\mathbf{r}^{\alpha\beta}$  issues de la simulation, et les positions  $\tilde{\mathbf{F}}^\alpha \mathbf{R}^{\alpha\beta}$

$$\chi^\alpha = \sum_{\beta} \left| \mathbf{r}^{\alpha\beta} - \tilde{\mathbf{F}}^\alpha \mathbf{R}^{\alpha\beta} \right|^2 \omega^{\alpha\beta} , \quad (2.79)$$

où le facteur  $\omega^{\alpha\beta} = \omega(\mathbf{r}^{\alpha\beta})$  permet de donner plus d'importance aux atomes proches d' $\alpha$  qu'aux voisins plus éloignés.

Le tenseur  $\tilde{\mathbf{F}}^\alpha$  est celui qui minimise  $\chi^\alpha$ , c'est à dire tel que

$$\frac{\partial \chi^\alpha}{\partial \tilde{\mathbf{F}}_{ij}^\alpha} = 0 . \quad (2.80)$$

La solution peut se mettre sous la forme

$$\tilde{\mathbf{F}}^\alpha \mathbf{D}^\alpha = \mathbf{A}^\alpha , \quad (2.81)$$

où  $\mathbf{A}^\alpha$  et  $\mathbf{D}^\alpha$  sont des matrices définies par

$$\mathbf{A}^\alpha = \sum_{\beta} \mathbf{r}^{\alpha\beta} \otimes \mathbf{R}^{\alpha\beta} \omega^{\alpha\beta} \quad (2.82)$$

$$\mathbf{D}^\alpha = \sum_{\beta} \mathbf{R}^{\alpha\beta} \otimes \mathbf{R}^{\alpha\beta} \omega^{\alpha\beta} \quad (2.83)$$

Le gradient de déformation atomique ainsi obtenu peut ensuite être utilisé pour calculer les tenseurs des déformations atomiques, directement équivalents aux divers tenseurs des déformations continus [103]. Les plus utilisés sont le tenseur de Green-Lagrange

$$E_{ij} = \frac{1}{2} (F_{ki} F_{kj} - \delta_{ij}) \quad (2.84)$$

et celui d'Euler-Almansi

$$e_{ij} = \frac{1}{2} (\delta_{ij} - F_{ki}^{-1} F_{kj}^{-1}) \quad (2.85)$$

Ces deux tenseurs sont équivalents dans la limite des petites déformations.

Comme pour le tenseur des contraintes, plusieurs fonctions de localisation sont utilisables, les plus courantes étant une ou plusieurs fonctions marches, des fonctions de Dirac, ou des splines cubiques [97, 99]. Là aussi, les discontinuités de la fonction de localisation provoquent des fluctuations supplémentaires, ce qui plaide pour l'utilisation de fonctions cubiques qui tendent vers zéro ainsi que leur dérivée au voisinage du rayon de coupure. Pour simplifier les traitements, la fonction de localisation (2.67) peut être utilisée aussi bien pour le calcul des contraintes que pour celui des déformations.

La méthode qui a été employée pour le calcul des configurations de référence est présentée en annexe A.2.

## 2.6 Codes et paramètres utilisés

Toutes les simulations dynamiques présentées dans ce document ont été réalisées en utilisant le code maison \*MD développé par Laurent Van Brutzel au CEA. Il est basé sur les techniques de simulations mentionnées plus haut. Certains calculs n'étaient pas disponibles dans les codes de dynamique courants, notamment les champs continus qui étaient au stade expérimental dans le code LAMMPS. Un code d'analyse a donc été conçu et écrit spécialement dans le cadre de ces travaux. Il tire parti d'une parallélisation à mémoire partagée qui lui permet de traiter les ensembles de configurations de plusieurs millions d'atomes sur une station multi-processeurs en un temps raisonnable. Son autre caractéristique est une modularité poussée, ce qui permet d'implémenter rapidement et de manière efficace de nouveaux modules de calcul. Ce programme a été utilisé pour calculer la majorité des résultats présentés par la suite.

Par ailleurs, les calculs ont parfois nécessité l'utilisation de codes spécialisés, tels que :

- GULP pour les calculs statiques [82] ;
- FINDSYM pour la détection des groupes de symétrie lors des calculs sur les polymorphes [104] ;
- Atomeye pour la visualisation et les images de configurations de ce document [105] ;
- Babel, développé par Emmanuel Clouet du CEA à Saclay, pour la création des dislocations.

| Paramètre        | Description   | Valeur typique                                   |
|------------------|---|--|
| $T$              | Temps de simulation   | 0,5 ns   |
| $\delta t$       | Temps élémentaire   | 1 fs   |
| $\Delta t$       | Intervalle de temps entre deux déformations                     | 1 ps   |
| $\dot{\epsilon}$ | Taux de déformation   | $10^8 \text{ s}^{-1}$                            |
| $r_c$            | Rayon de coupure pour les interactions à courte portée          | 11,5 Å   |
| $\kappa$         | Paramètre de convergence de la somme d'Ewald                    | 0,25-0,40 Å <sup>-1</sup>                        |
| $k_{\max}$       | Nombre de vecteurs de l'espace réciproque pour la somme d'Ewald | 10-50  |
| $\tau$           | Temps caractéristique du thermostat de Berendsen                | 0,1 ps   |
| $\tau_P$         | Temps caractéristique du barostat de Berendsen                  | 5 ps   |
| $Q$              | Masse fictive du thermostat de Nosé-Hoover                      | $3,7 \cdot 10^{-37} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$ |
| $W$              | Masse fictive du barostat de Parrinello-Rahman                  | $3,7 \cdot 10^{-41} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$ |

TABLE 2.4 – Ordres de grandeurs des paramètres de simulation.

## Chapitre 3

# Polymorphes et transitions de phase

Certains phénomènes induisant des concentrations de contrainte dans une région d'un cristal peuvent provoquer des changements locaux ou étendus de la structure cristalline. Cela peut s'observer expérimentalement par exemple lors d'un test de compression à plus ou moins haute pression [30, 33], ou au voisinage de fissures ou de défauts qui concentrent les contraintes localement. Cependant, dans ces derniers cas les observations expérimentales sont beaucoup plus difficiles, et l'on se repose plutôt sur d'autres résultats de simulation [28, 106]. Les propriétés mécaniques du cristal dans son ensemble dépendent alors des propriétés des phases secondaires mises en jeu. Nous avons donc cherché à décrire les structures susceptibles d'intervenir dans le cas du dioxyde d'uranium, leurs relations, et la manière dont se passent les transitions d'une structure à l'autre.

Nous avons pour cela utilisé trois points de vue différents mais complémentaires. Premièrement, nous nous sommes intéressés aux caractéristiques des transitions que l'on peut obtenir des équations d'état (ici, les relations énergie-volume) décrivant les différentes structures. Cela correspond à un point de vue thermodynamique, dans lequel les différentes phases présentes sont à l'équilibre. Ensuite, nous avons calculé les chemins de transition structuraux entre différentes phases, et aux états intermédiaires qui apparaissent en cours de transition. Enfin, nous avons fait des simulations de dynamique moléculaire à température finie permettant d'observer la dynamique de ces transformations.

### 3.1 Méthode de calcul

Pour le calcul des relations énergie-volume, nous sommes partis d'une configuration de référence pour les structures  $Fm\bar{3}m$ ,  $Pbcn$ ,  $Pnma$  et  $P4_2/mnm$ . Ces figures ont été relaxées à pression nulle avec chaque potentiel pour trouver les minima d'énergie correspondants.

L'évolution des structures est représentée dans l'espace des configurations. Chaque configuration atomique correspond à un vecteur  $\mathbf{p}$  dans cet espace, dont les composantes sont ses paramètres externes.

Dans le cas de l'évolution des structures cristallines, on peut considérer un espace des configurations à 6 dimensions : les paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$ , ainsi que les angles correspondants  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

En règle générale, à un ensemble  $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$  correspond une infinité de configurations atomiques qui sont chacune une manière d'agencer les atomes à l'intérieur de la boîte de simulation. Cependant, parmi ces configurations, on peut isoler celle de plus basse énergie, qui est l'organisation optimale du cristal pour ces paramètres externes. Cette configuration possède aussi un certain nombre de paramètres internes comme les positions fractionnaires des atomes, qui sont des caractéristiques de la structure, mais mesurées après une optimisation de structure,

plutôt qu'imposées.

On peut donc établir un lien entre une structure cristalline, ses paramètres externes qui la situent dans l'espace des configurations, et ses paramètres internes qui sont une caractéristique de sa symétrie interne.

Pour calculer l'énergie de chaque structure en fonction de leur volume, on va donc jouer sur les paramètres externes, laisser les paramètres internes varier pour accommoder la déformation, et mesurer l'énergie correspondant à la structure la plus favorable compatible avec les paramètres externes fixés.

Dans notre cas, comme toutes les structures considérées sont orthorhombiques, quadratiques ou cubiques, nous avons considéré que les angles restaient fixes à  $90^\circ$ , ce qui réduit l'espace des configurations à 3 dimensions.

La procédure détaillée pour le calcul des équations d'état est la suivante. Chaque configuration de départ est identifiée par un vecteur  $\mathbf{q}_0$  de l'espace des configurations. Son évolution est ensuite déterminée en suivant les minima successifs d'énergie lors d'une variation de volume. Un incrément de volume  $\delta V$  est défini, puis la procédure suivante est suivie pour chaque itération  $n$ , jusqu'à ce que le domaine de volume considéré soit couvert :

1. la configuration est déformée de manière homogène et isotrope pour lui donner le volume  $V_{n+1} = V_n + \delta V$ , elle correspond à un vecteur  $\mathbf{o}_{n+1}$  de l'espace des paramètres de configuration ;
2. le paysage d'énergie sur l'hypersurface de volume  $V_{n+1}$  autour de  $\mathbf{o}_{n+1}$  en faisant varier les paramètres externes. Dans le cas d'un espace des paramètres à 3 dimensions, il y a deux paramètres  $a$  et  $b$  indépendants, le troisième étant défini par  $c = V_{n+1}/(ab)$ . Pour chaque couple de paramètres, la configuration est optimisée par minimisation de son énergie en utilisant le code GULP ;
3. la configuration  $\mathbf{q}_{n+1}$  correspondant à ce minimum d'énergie permet de calculer l'énergie et les paramètres internes de la structure au volume  $V_{n+1}$ . Cette configuration est utilisée comme point de départ pour l'itération suivante.

L'ensemble des  $\mathbf{q}_n$  forment la trajectoire du système dans l'espace des configurations.

Cette procédure est schématisée fig. 3.1 pour un espace en deux dimensions.

À partir de cette méthode, on peut obtenir deux types de trajectoires. Si l'on restreint l'évolution du système en le forçant à rester dans la structure cristalline initiale, on obtient l'évolution de l'énergie en fonction du volume pour la structure correspondante. Cette étape est faite en couplant cette procédure avec le code FINDSYM [104], qui permet d'identifier le groupe de symétrie d'une configuration atomique, puis en vérifiant que  $\mathbf{p}_{n+1}$  a les mêmes éléments de symétrie que  $\mathbf{p}_n$ .

Au contraire, si on autorise la structure à se transformer en suivant le minimum d'énergie quelle que soit la configuration qui lui correspond, le système va tendre naturellement vers une structure cristalline plus favorable si possible. On peut

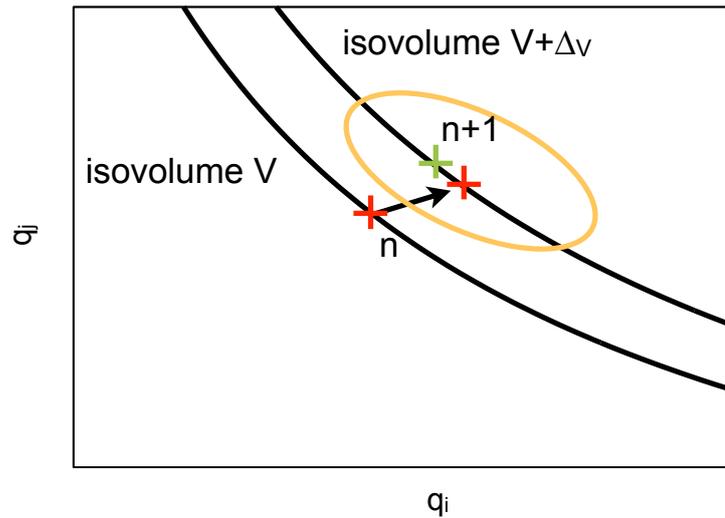


FIGURE 3.1 – Représentation simplifiée en deux dimensions de la méthode utilisée pour calculer les chemins de transition dans le dioxyde d’uranium. Les variables  $q_i$  et  $q_j$  représentent les deux paramètres externes, composantes du vecteur  $\mathbf{q}$  représentant la structure dans l’espace des configurations. Les hypersurfaces successives correspondant aux volumes  $V_n$  et  $V_{n+1}$  sont représentées par des lignes noires, les points  $\mathbf{q}_n$  et  $\mathbf{q}_{n+1}$  par des croix rouges, qui correspondent aux minima d’énergie, respectivement sur l’isovolume  $V$  et  $V_{n+1}$ . Le point  $n + 1$  est calculé en trois étapes : la structure est déformée de manière homogène pour lui donner un volume  $V_{n+1} = V + \delta_V$  (croix verte), puis on calcule l’énergie sur l’hypersurface de volume  $V_n$ , et on localise le minimum d’énergie local  $n + 1$ .

ainsi décrire le chemin de transformation à partir d'une structure donnée quand son volume varie.

## 3.2 Équations d'État

La description thermodynamique des transitions de phase est basée sur les équations d'état décrivant la variation de l'énergie du cristal avec son volume. Ces équations d'état permettent de déterminer les domaines de stabilité des différentes structures, ainsi que les pressions des transitions et les sauts de volume qu'elles impliquent.

Les courbes énergie-volume ont été calculées en utilisant les quatre potentiels empiriques (fig. 3.2). Les valeurs de références étant assez rares dans la littérature, nous avons aussi calculé ces relations en utilisant un modèle quantique basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ces calculs ont été effectués par Jean-Paul Crocombette pour cette étude, en utilisant le formalisme *Projector Augmented Wave* (PAW) implémenté dans le code ABINIT [107]. Les termes d'échange et corrélation sont décrits par une fonctionnelle du type Perdew-Burke-Ernzerhof [108] dans l'approximation du gradient généralisé (GGA). Ce choix de fonctionnelle permet d'éviter des difficultés liées à la présence de minima d'énergie locaux qui nécessitent des précautions supplémentaires lors de l'utilisation de fonctionnelles hybrides ou de l'approximation de la densité locale (LDA) [109,110].

Les relations énergie-volume ont été calculées en faisant des relaxations complètes des paramètres internes pour les structures  $Fm\bar{3}m$ ,  $Pnma$ ,  $Pbcn$  et  $P4_2/mnm$ . Même si la méthode DFT-GGA ne reproduit pas correctement le caractère isolant électrique du dioxyde d'uranium dans la structure fluorine, les structures cristallines et les propriétés élastiques obtenues sont correctes. Les structures magnétiques des polymorphes autres que  $Fm\bar{3}m$  sont évidemment inconnues, il est donc difficile de vérifier la fiabilité de ce modèle hormis pour celle-ci. Il est cependant peu probable que cela ait un effet majeur sur les propriétés qui nous intéressent ici.

Pour chacune de ces relations, le minimum correspond à la configuration la plus favorable dans la structure correspondante. Ceci permet de calculer les paramètres de maille et les paramètres internes des différents polymorphes (table 3.1).

De plus, on peut extraire de ces équations d'état une pression de transition thermodynamique. En effet, lorsque les courbes énergie-volume de deux structures d'un même matériau  $\phi_1$  et  $\phi_2$  se croisent, la thermodynamique prévoit l'existence de trois domaines. Dans le domaine de volumes pour lequel la courbe de  $\phi_1$  est en-dessous de celle de  $\phi_2$  et de leur tangente commune, le matériau est constitué d'une seule phase de structure  $\phi_1$ . De même, il y a une seule phase de structure  $\phi_2$  quand la courbe représentant  $\phi_2$  est en-dessous des deux autres. Quand la tangente

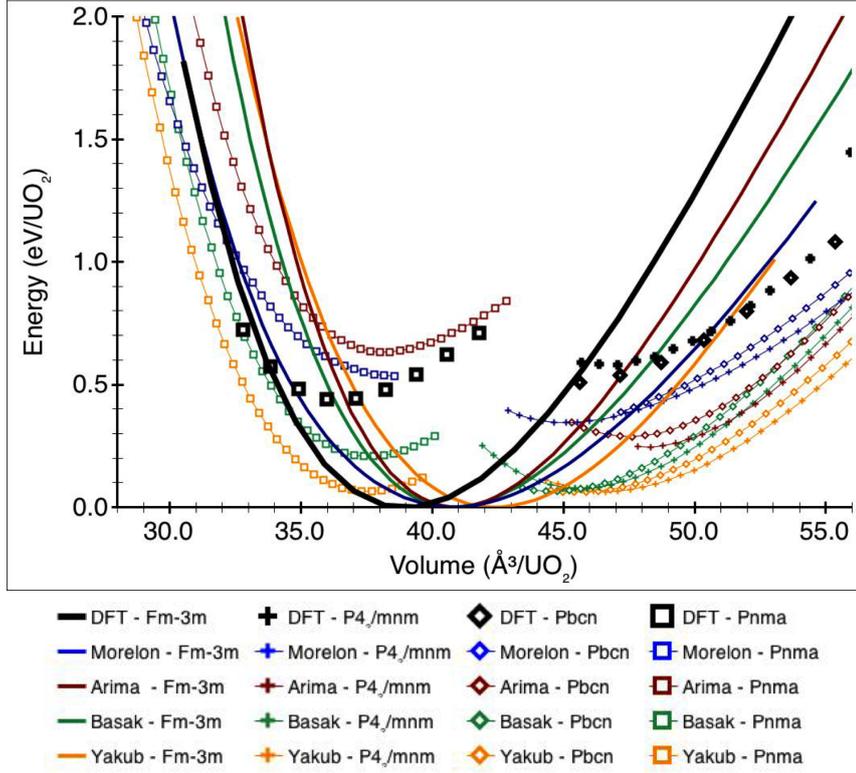


FIGURE 3.2 – Courbes énergie-volume calculées pour les structures  $Fm\bar{3}m$ ,  $Pbcn$ ,  $P4_2/mnm$  et  $Pnma$  de l' $UO_2$ , pour les potentiels d'Arima, Basak, Morelon et Yakub, ainsi qu'en DFT-GGA.

commune est en-dessous des courbes énergie-volume des deux phases pures, le matériau contient deux phases, chacune étant dans l'une des deux structures. Il y a dans ce domaine une relation linéaire entre l'énergie et le volume. Comme la pression est liée à la dérivée de l'énergie par rapport au volume par la relation

$$P = -\frac{\partial U}{\partial V}, \quad (3.1)$$

la pression est constante dans ce troisième domaine, et correspond à la pression de transition thermodynamique entre les deux structures

La superposition de ces relations énergie-volume pour les potentiels empiriques à celles issues de la DFT permettent de comparer qualitativement les prédictions des différents potentiels (fig. 3.2). En règle générale, l'accord qualitatif entre les potentiels empiriques et la DFT est bon.

Dans tous les cas, la structure  $Fm\bar{3}m$  est la plus stable, avec un volume optimal autour de  $40 \text{ \AA}^3/UO_2$ . Tous les potentiels donnent une énergie plus basse pour la

phase  $Pnma$  à des volumes plus petits, et pour  $P4_2/mnm$  et  $Pbcn$  pour des volumes plus grands.

Pour tous les potentiels, les courbes de  $P4_2/mnm$  et  $Pbcn$  sont très proches, l'une ou l'autre étant légèrement plus favorable suivant le cas. Ces observations correspondent tout à fait à la description d'une transition vers la structure  $Pnma$  sous forte pression expérimentalement [29, 30], ou numériquement [31, 32]. Elles sont aussi cohérentes avec l'observation de transitions  $Fm\bar{3}m$  vers  $Pbcn$  en DFT [111], ou  $Fm\bar{3}m$  vers  $P4_2/mnm$  en dynamique moléculaire dans  $CeO_2$  [112].

Même s'il est difficile d'obtenir une différence d'énergie unique entre la structure stable et les autres pour quantifier leur instabilité, on peut noter qu'à un volume donné, les énergies varient d'un potentiel à l'autre de manière relativement importante. Par exemple, il y a presque un demi électron-volt par formule entre les potentiels de Basak et Morelon aux grands volumes.

Les pressions de transitions calculées à partir des tangentes communes (3.1) peuvent être comparées avec des valeurs de référence (table 3.2).

On retrouve l'accord qualitatif entre les potentiels empiriques sur les pressions de transition. Cependant, on note aussi de fortes différences quantitatives, les potentiels de Basak et Yakub donnant des pressions de transitions trop faibles en valeur absolue, et donc des transitions trop faciles.

Les potentiels d'Arima, et surtout le potentiel de Morelon, donnent des résultats quantitativement satisfaisants, aussi bien comparés aux valeurs DFT qu'aux valeurs de référence de la littérature.

On observe les mêmes caractéristiques pour les variations de volume au cours des transitions, qui sont rassemblées dans le tableau 3.3. Là encore, les changements de volumes calculés à partir du potentiel de Morelon ainsi que des calculs DFT correspondent quantitativement aux données de référence en ce qui concerne la transition  $Pnma$ . Aucune donnée n'est disponible pour les autres transitions.

|                          | Fluorine   | Rutile   | Marcassite                                   |
|--------------------------|--|--|--|
| Symétrie                 | cubique  | quadratique                                    | orthorhombique                               |
| Groupe d'espace          | $Fm\bar{3}m$ (N° 225)                                | $P4_2/mnm$ (N° 136)                            | $Pnmm$ (N° 58)                               |
| Atomes par maille        | 12   | 6  | 6  |
| Paramètres de maille (Å) | $a = 5,45 \pm 0,02$                                  | $a = b = 5,15 \pm 0,03$<br>$c = 3,53 \pm 0,03$ | $a = 5,225$<br>$b = 4,860$<br>$c = 3,713$    |
| Référence (Å)            | $a = 5,4552$   |  |  |
| Ions U                   | 4a (0, 0, 0)   | 2a (0, 0, 0)                                   | 2c (0, $\frac{1}{2}$ , 0)                    |
| Ions O                   | 8c ( $\frac{1}{4}$ , $\frac{1}{4}$ , $\frac{1}{4}$ ) | 4f (x, x, 0)<br>$x = 0,3061 \pm 0,001$         | 4g (x, y, 0)<br>$x = 0,2049$<br>$y = 0,1728$ |

|                          | Scrutinyite   | Cotunnite   |
|--------------------------|---|---|
| Symétrie                 | orthorhombique  | orthorhombique  |
| Groupe d'espace          | $Pbcn$ (N° 60)  | $Pnma$ (N° 62)  |
| Atomes par maille        | 12  | 12  |
| Paramètres de maille (Å) | $a = 5,18 \pm 0,05$<br>$b = 6,12 \pm 0,08$<br>$c = 5,70 \pm 0,08$                       | $a = 6,01 \pm 0,01$<br>$b = 3,62 \pm 0,01$<br>$c = 7,02 \pm 0,04$   |
| Ions U                   | 4c (x, $\frac{1}{4}$ , z)<br>$y = 0,174 \pm 0,001$                                      | $x = 0,254 \pm 0,001$<br>$z = 0,595 \pm 0,001$  |
| Ions O                   | 8d (x,y,z)<br>$x = 0.272 \pm 0,001$<br>$y = 0.394 \pm 0,001$<br>$z = 0.4226 \pm 0,0002$ | 4c (x, $\frac{1}{4}$ , z)<br>$x_{O_1} = 0,15 \pm 0,001$<br>$z_{O_1} = 0,93 \pm 0,001$<br>$x_{O_2} = 0,05 \pm 0,001$<br>$z_{O_2} = 0,33 \pm 0,001$ |

TABLE 3.1 – Paramètres des polymorphes de l'UO<sub>2</sub>

Données structurales relatives aux polymorphes pris en compte dans cette étude. Les nombre d'atomes et paramètres se rapportent aux mailles conventionnelles de chaque structure. Les valeurs des paramètres internes correspondent à une moyenne sur les différents potentiels empiriques testés, excepté pour la structure  $Pnmm$ . Dans ce cas, les paramètres ont été extrapolés des chemins critiques calculés avec le potentiel de Morelon [56] à cause de son instabilité. L'unique valeur expérimentale est le paramètre de maille de la structure  $Fm\bar{3}m$ , dont la valeur à température nulle a été extrapolée des recommandations [10, 11]. Les paramètres internes de cette structure sont fixées par la symétrie.

|                                   | Sim. |      |       | Exp. |      | Cette étude |      |     |      |      |
|-----------------------------------|------|------|-------|------|------|-------------|------|-----|------|------|
|                                   | [31] | [32] | [111] | [30] | [29] | DFT         | Mor. | Ar. | Bas. | Yak. |
| $Fm\bar{3}m \rightarrow Pnma$     | 38   | 20   | -     | 42   | 29   | 28          | 48   | 57  | 10   | 1,3  |
| $Fm\bar{3}m \rightarrow Pbcn$     | -    | -    | <5    | -    | -    | -10         | -10  | -6  | -1,7 | -1,4 |
| $Fm\bar{3}m \rightarrow P4_2/mnm$ | -    | -    | -     | -    | -    | -11         | -9   | -5  | -1,7 | -1,9 |

Pressions de transition en gigapascals.

TABLE 3.2 – Pressions de transition entre différentes structures de l'UO<sub>2</sub> : comparaison entre les différents potentiels empiriques utilisés (Morelon, Arima, Basak et Yakub), les calculs DFT et les valeurs de référence publiées, issues de simulations ou d'expériences.

|                                   | Références |           | Cette étude |      |     |      |      |
|-----------------------------------|------------|-----------|-------------|------|-----|------|------|
|                                   | DFT [31]   | Exp. [30] | DFT         | Mor. | Ar. | Bas. | Yak. |
| $Fm\bar{3}m \rightarrow Pnma$     | -6.2%      | -7%       | -7%         | -6%  | -8% | -8%  | -12% |
| $Fm\bar{3}m \rightarrow Pbcn$     | -          | -         | 21%         | 17%  | 18% | 12%  | 10%  |
| $Fm\bar{3}m \rightarrow P4_2/mnm$ | -          | -         | 24%         | 15%  | 20% | 9%   | 8%   |

TABLE 3.3 – Variations de volume d'un cristal d'UO<sub>2</sub> lors des transitions de phase d'après les équations d'état, calculés à partir de calculs en DFT et dynamique moléculaire classique (Morelon, Arima, Basak et Yakub).

### 3.3 États de transition

Les équations d'état permettent de décrire l'évolution des polymorphes de manière thermodynamique, et de calculer une pression de transition dans certaines conditions. En particulier, lors d'une telle transition, le système suppose un équilibre entre les structures pour chaque volume. De plus, elles ne permettent pas d'avoir une description cristallographique de la transition, en terme d'évolution des paramètres internes.

La procédure décrite en 3.1 pour le calcul des équations d'état peut aussi être utilisée pour suivre les chemins critiques de transition entre deux structures. La principale différence est que le système ne doit pas être forcé à rester dans le même groupe de symétrie, mais explorer les autres chemins énergiquement favorables. On relaxe donc la contrainte sur le changement de structure qui avait été ajoutée pour faciliter le calcul des courbes énergie-volume.

Les calculs précédents ayant montré la fiabilité du potentiel de Morelon *a priori*, c'est celui qui a été utilisé dans la suite des calculs concernant les polymorphes d' $\text{UO}_2$ . La quantité d'optimisations de structures nécessaires interdit pour l'instant l'usage de la DFT pour ces calculs.

De manière générale, il est plus facile de suivre la transition en partant des phases les moins symétriques pour remonter à la phase cubique  $Fm\bar{3}m$ . L'ensemble des états intermédiaires entre les différentes structures permet de suivre les transformations géométriques qui ont lieu lors des transitions. Le sens de la transition n'est pas problématique, puisque l'on cherche à obtenir une description des états de transition, et pas la cinétique de la transformation, qui sera étudiée avec des simulations dynamiques.

#### 3.3.1 Transition $Fm\bar{3}m \rightarrow Pbcn$

Cette transition est relativement simple d'un point de vue cristallographique. Les axes  $\langle 100 \rangle_{Pbcn}$ ,  $\langle 010 \rangle_{Pbcn}$  et  $\langle 001 \rangle_{Pbcn}$  correspondent aux trois axes  $\langle 100 \rangle_{Fm\bar{3}m}$ . Le passage du repère d'une structure à l'autre est donc aisé, ce qui permet de suivre facilement l'évolution des paramètres internes même au moment de la transition (fig. 3.3). Ces paramètres internes sont les coordonnées fractionnaires des atomes irréductibles de la maille conventionnelle calculées par FINDSYM. L'évolution de la structure est représentée fig. 3.4.

Ces deux représentations permettent de suivre la transition. En partant de  $50 \text{ \AA}^3/\text{UO}_2$  et en diminuant le volume, les paramètres évoluent, la contraction majeure étant le long de l'axe  $\langle 010 \rangle_{Pbcn}$ . En même temps que le volume diminue, les rangées d'ions uranium se déplacent dans cette direction pour tendre progressivement vers un alignement. L'évolution légère des paramètres internes reflète ces déplacements mineurs.

Au moment de la transition, les atomes d'uranium tombent brusquement dans leurs sites de la structure  $Fm\bar{3}m$ , les rangées sont parfaitement alignées. Les atomes d'oxygène suivent et vont occuper les sites tétraédriques. Ce changement correspond au point auquel les différents paramètres internes liés à l'oxygène se rejoignent. La dernière partie de la déformation correspond à une contraction homogène de la structure  $Fm\bar{3}m$ . Cette structure reste cubique, les trois paramètres externes sont confondus et les deux paramètres internes restant ne varient plus.

### 3.3.2 Transition $Fm\bar{3}m \rightarrow P4_2/mnm$

Cette transition est plus complexe que la précédente. Tout d'abord, comme le montre la fig. 3.5, les repères conventionnels pour les structures  $Fm\bar{3}m$  et  $P4_2/mnm$  ne coïncident pas. Nous avons donc choisi d'exprimer les paramètres du système dans le repère de  $P4_2/mnm$ . Dans ce repère,  $Fm\bar{3}m$  a deux paramètres internes pour l'oxygène au lieu d'un, et deux paramètres de maille.

La différence avec la transition précédente est visible immédiatement. Du point de vue de la structure cristalline, on peut la décrire de deux manières, visibles sur la fig. 3.5. Cette figure représente la transition projetée dans un plan  $\{100\}_{Fm\bar{3}m}$ . Avec cette projection, on peut voir des triplets O-U-O, alignés le long d'un axe  $\langle 100 \rangle_{Fm\bar{3}m}$ . Quand le volume augmente, les atomes d'oxygène tournent progressivement autour des atomes d'uranium, jusqu'à ce que les triplets forment entre eux des angles droits. Le second point de vue considère les plans  $\{100\}_{Fm\bar{3}m}$ , qui sont alternativement composés uniquement d'uranium, et uniquement d'oxygène. Le mouvement de rotation peut alors être décrit comme le glissement alterné des plans O dans une direction  $\langle 110 \rangle_{Fm\bar{3}m}$ , deux plans séparés par un plan U glissant dans les sens opposés. Le glissement s'arrête alors quand les atomes d'oxygène s'alignent dans les plans normaux aux plans de glissement et perpendiculaires à la direction de glissement. Décrit de cette manière, la transition de phase s'apparente à une succession de fautes d'empilement dans des plans  $\{100\}_{Fm\bar{3}m}$ , et dont le vecteur de glissement est  $1/2\langle 110 \rangle_{Fm\bar{3}m}$ .

Sur le graphe des paramètres du système (fig. 3.6), on distingue clairement trois régions. Dans deux d'entre elles, les paramètres internes restent constants et les rapports des paramètres externes varient peu. Elles correspondent aux petits et grands volumes, donc respectivement aux structures  $Fm\bar{3}m$  et  $P4_2/mnm$ . Les faibles volumes correspondent à une évolution très similaire à celle de la transition  $Pbcn$ .

Dans le domaine intermédiaire, le comportement est complètement différent. Les deux paramètres internes distincts de  $Fm\bar{3}m$  convergent progressivement. En ce qui concerne les paramètres externes, ils évoluent chacun de manière différente, l'un d'entre eux ayant une forte croissance alors que les deux autres diminuent. Cela correspond au domaine pour lequel le glissement décrit plus haut est en cours.

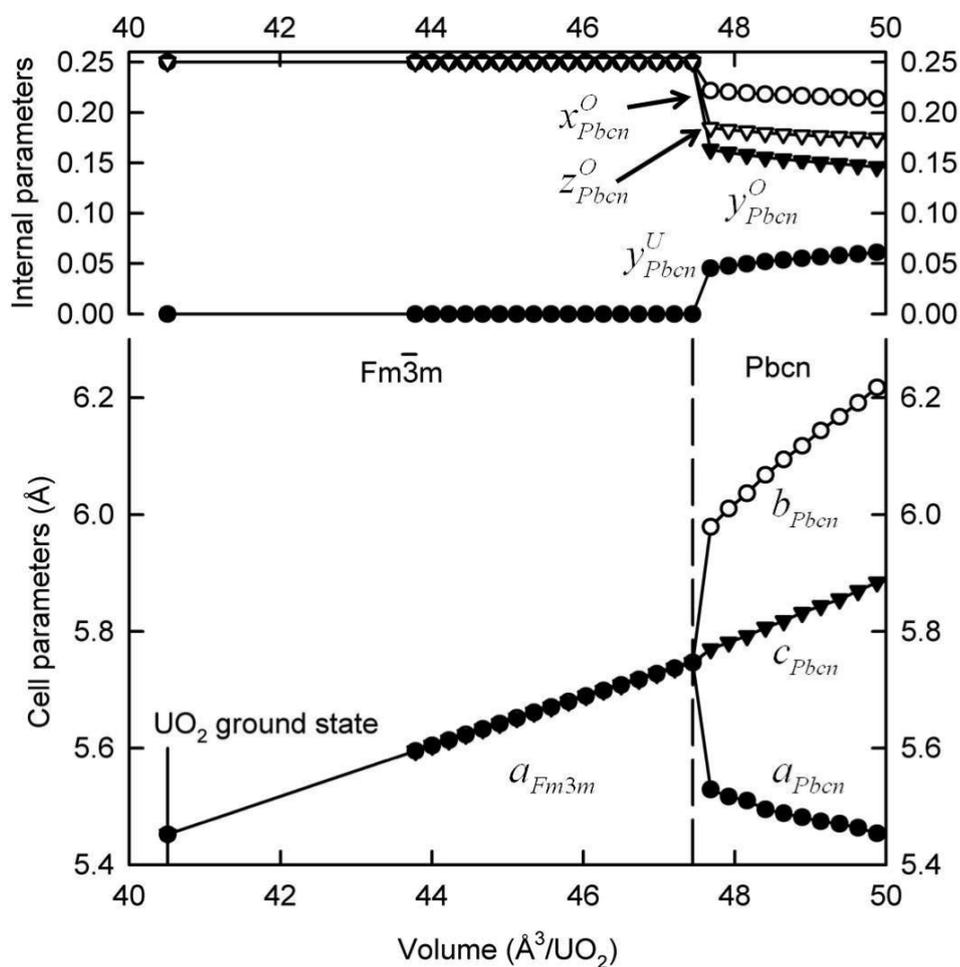


FIGURE 3.3 – Évolution des paramètres internes lors de la transition  $Pbcn$ . Aux petits volumes, la structure est  $Fm\bar{3}m$  déformée de manière isotrope, il n'y a qu'un paramètre de maille, et deux paramètres internes. La structure  $Pbcn$  favorable aux grands volumes a trois paramètres de maille différents, ainsi que quatre paramètres internes (voir table 3.1).

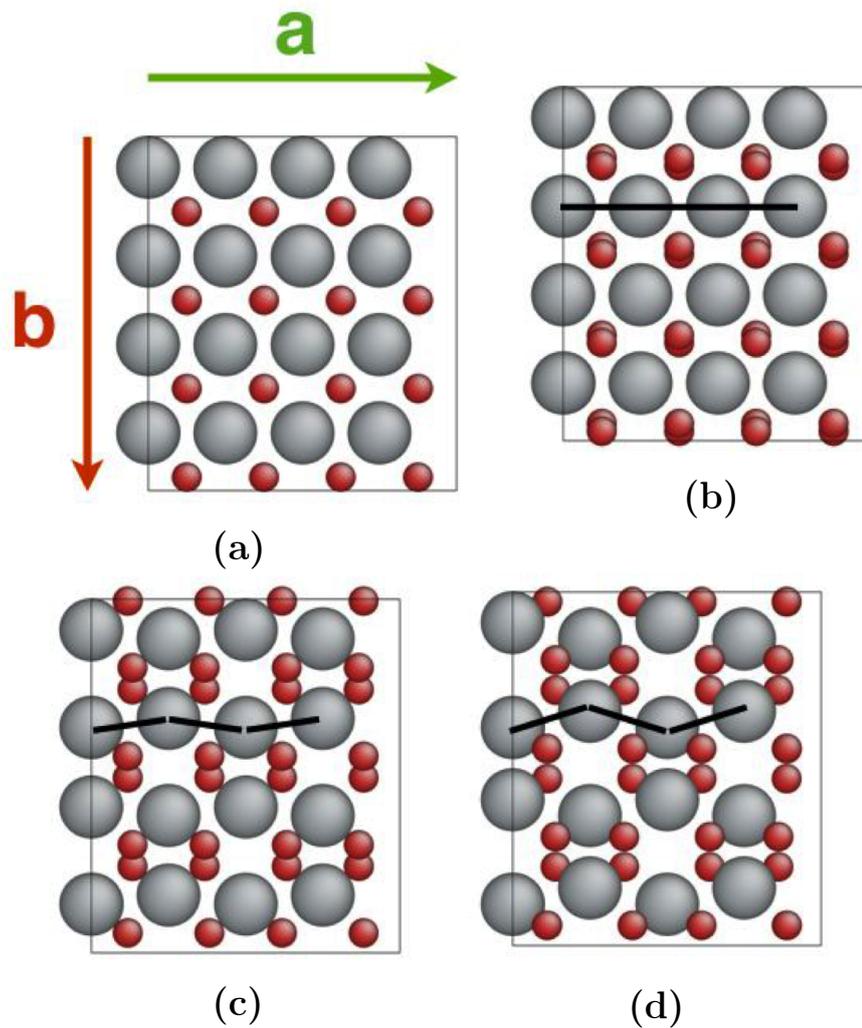


FIGURE 3.4 – Transformation de la structure de l' $UO_2$  lors d'une transition entre les structures  $Fm\bar{3}m$  et  $Pbcn$  : a) structure  $Fm\bar{3}m$ , b) et c) états intermédiaires, d) structure  $Pbcn$ . Les axes **a** et **b** sont des axes  $\langle 100 \rangle$  des deux structures, il n'y a donc pas de changement du repère conventionnel.

La structure cristalline est alors orthorhombique, et de symétrie  $Pnmm$ .

La déformation majeure est portée par un axe  $\langle 100 \rangle_{P4_2/mnm}$ , équivalent à  $\langle 110 \rangle_{Fm\bar{3}m}$ . L'évolution des paramètres de maille est très similaire à ce qui a été mesuré pour la transition inverse ( $Fm\bar{3}m \rightarrow P4_2/mnm$ ) dans le cas de  $RuO_2$  [113], les paramètres internes étant plus difficiles à obtenir expérimentalement.

### 3.3.3 Transition $Fm\bar{3}m \rightarrow Pnma$

Aucun résultat satisfaisant n'a été obtenu dans le cas de la transition vers la structure  $Pnma$ . Les surfaces d'énergie sont dans ce cas beaucoup plus complexes que pour les autres structures, et font intervenir un certain nombre de structures différentes, comme les structures  $P_{bca}$  (Brookite, groupe d'espace 61),  $Pa\bar{3}$  (pyrite, groupe d'espace ) ou  $I4_2/amd$  (Anatase, groupe d'espace 141).

### 3.3.4 Diagramme des trajectoires

Ayant calculé les états intermédiaires pour les transitions précédemment décrites, on peut les représenter dans un espace des configurations par un point dont les coordonnées correspondent aux paramètres de maille de l'état considéré. Les points des états successifs forment alors une trajectoire dont les propriétés sont liées à l'évolution macroscopique du réseau cristallin. Le terme macroscopique fait ici référence au fait que les trajectoires dépendent des paramètres de mailles, qui permettent de décrire l'évolution du cristal comme un milieu continu, par opposition aux paramètres internes qui correspondent aux déplacements atomiques. Par exemple, la phase  $Fm\bar{3}m$  reste cubique lors d'un changement de volume, ce qui se traduit par une trajectoire linéaire, avec tous les paramètres de maille égaux (Fig. 3.7). De même, les phases quadratiques donnent une trajectoire linéaire quand on la projette dans le plan correspondant aux paramètres de maille dans les deux directions équivalentes.

La figure rassemblant ces trajectoires présente une symétrie de rotation-inversion d'ordre trois autour de l'axe  $a = b = c$ . Cela traduit le fait que, partant d'une structure cubique, les trois directions sont équivalentes, et au point d'intersection avec la trajectoire d'une autre phase, n'importe laquelle d'entre elles peut devenir n'importe quelle direction de la phase secondaire, de même pour la seconde direction. Ainsi, les transformations

$$\left. \begin{array}{l} \mathbf{a}_{Fm\bar{3}m} \\ \mathbf{b}_{Fm\bar{3}m} \\ \mathbf{c}_{Fm\bar{3}m} \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{a}_{Pbcn} \\ \mathbf{b}_{Pbcn} \\ \mathbf{c}_{Pbcn} \end{array} \right. \quad \text{et} \quad \left. \begin{array}{l} \mathbf{a}_{Fm\bar{3}m} \\ \mathbf{b}_{Fm\bar{3}m} \\ \mathbf{c}_{Fm\bar{3}m} \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{b}_{Pbcn} \\ \mathbf{a}_{Pbcn} \\ \mathbf{c}_{Pbcn} \end{array} \right.$$

produisent des configurations images l'une de l'autre par une réflexion.

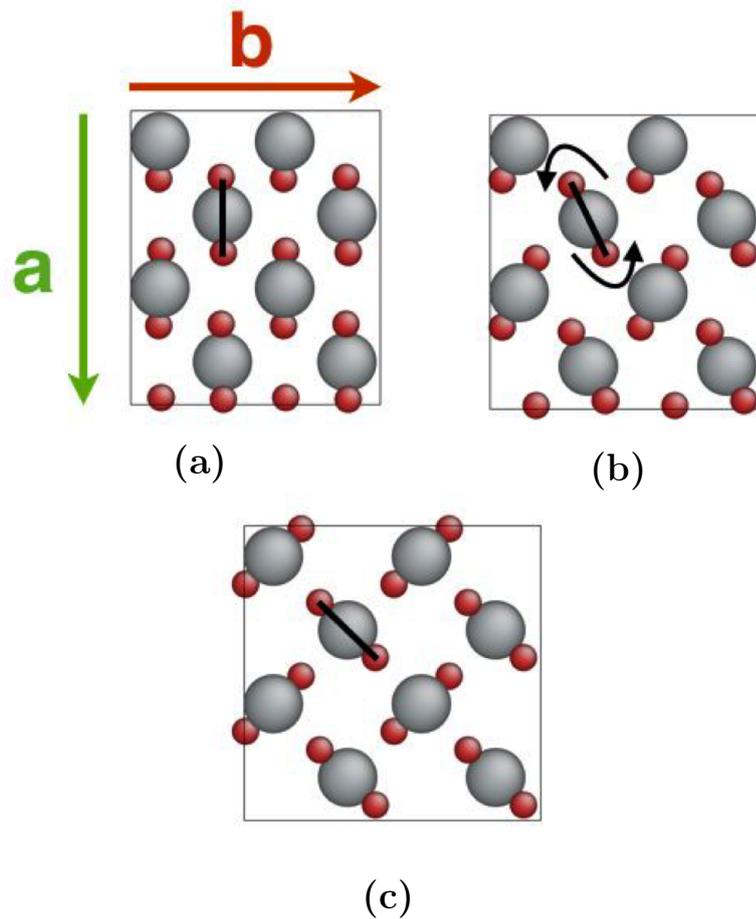


FIGURE 3.5 – Transformation de la structure de l' $\text{UO}_2$  lors d'une transition entre les structures  $Fm\bar{3}m$  et  $P4_2/mnm$  : a) structure  $Fm\bar{3}m$ , b) structure intermédiaire  $Pnnm$ , c) structure  $P4_2/mnm$ . L'axe **a** est un axe  $\langle 110 \rangle_{Fm\bar{3}m}$  et  $\langle 100 \rangle_{P4_2/mnm}$ , alors que l'axe **b** est un axe  $\langle 100 \rangle_{Fm\bar{3}m}$  et  $\langle 100 \rangle_{P4_2/mnm}$ . Il y a donc une rotation du repère conventionnel au cours de la transition.

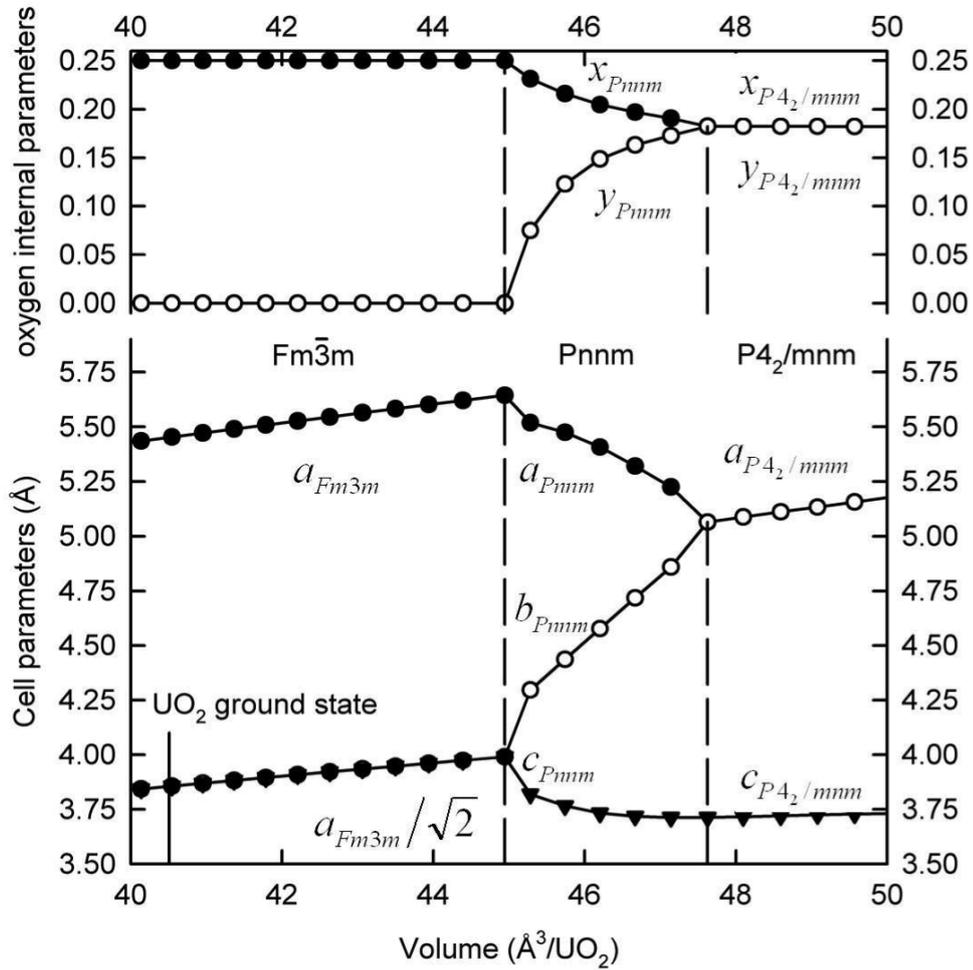


FIGURE 3.6 – Évolution des paramètres internes de l'oxygène et des paramètres de maille avec le volume lors de la transition  $P4_2/mnm$ . Les paramètres internes sont donc constants aux faibles et grands volumes, correspondant respectivement aux structures  $Fm\bar{3}m$  et  $P4_2/mnm$ . Dans le domaine de volume intermédiaire, leur évolution est non-linéaire, et correspond à la structure intermédiaire  $Pnm$ . Ces paramètres sont exprimés dans le repère conventionnel de la structure  $P4_2/mnm$ , ce qui explique qu'il y ait deux paramètres internes pour l'oxygène et deux paramètres de maille différents pour la structure  $Fm\bar{3}m$ . Il n'y en aurait qu'un de chaque s'ils étaient exprimés dans le repère conventionnel  $Fm\bar{3}m$ .

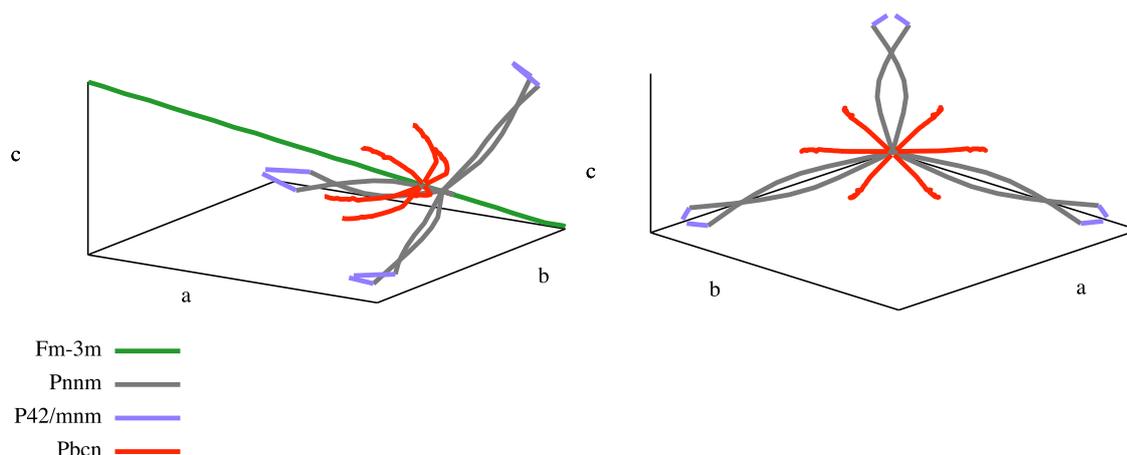


FIGURE 3.7 – Représentation des chemins critiques entre les structures polymorphes de l' $\text{UO}_2$  dans l'espace des configurations. Les axes  $a$ ,  $b$  et  $c$  correspondent aux paramètres de maille, les angles  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  ayant été omis. Chaque point sur les trajectoires correspond à un minimum de l'énergie potentielle du cristal à un volume donné. Les trajectoires sont colorées en fonction de la structure correspondante.

Le diagramme résultant présente des branches qui s'éloignent de la trajectoire de la phase principale, qui représentent des évolutions de structure possibles pour certaines conditions de contraintes locales.

Ce diagramme est simplement une autre manière de représenter l'évolution des paramètres externes des figures 3.3 et 3.6. Cependant, cette vue est informative, puisque la représentation des trajectoires dans un référentiel commun permet de représenter simplement les différences entre les déformations conduisant à l'une ou l'autre structure.

### 3.3.5 Commentaires sur la méthode

Cette méthode permet de calculer les brisures de symétrie et l'évolution cristallographique des paramètres du cristal au cours des différentes transitions. Elle permet en outre d'obtenir une description quantitative des transformations *via* les paramètres de maille et internes. Cela permet de prédire la déformation optimale pour obtenir l'une ou l'autre des structures cristallines à partir de la structure stable. Cependant, comme il s'agit de calculs statiques, elle n'est pas pertinente pour décrire l'évolution cinétique d'un système lors de ces transitions. Un certain nombre des points sur les trajectoires correspondent à des états très loin de l'équilibre, qu'il est impossible de retrouver dans un système réel. En effet, dans ce cas,

on aurait plutôt un mécanisme de nucléation suivi d'une croissance de phase, et non pas une transition directe en volume.

Par ailleurs, il a été impossible de reproduire la transition vers ou depuis la structure  $Pnma$ . Bien que cela montre une limite de la méthode, il y a un certain nombre de raisons qui pourraient rendre le calcul de cette trajectoire relativement difficile.

Premièrement, nous avons suivi les minima locaux des vallées d'énergie. Cela signifie que si les points stables de deux structures  $\phi_1$  et  $\phi_2$  à un volume donné sont très proches, et que  $\phi_1$  a une énergie légèrement inférieure à l'autre, c'est son chemin qui sera suivi, ce qui masquera l'embranchement vers la trajectoire de la structure  $\phi_2$ . Ainsi, s'il y a plusieurs structures proches en terme d'éléments de symétrie et d'énergie, il faut être capable de suivre plusieurs minima locaux simultanément avec une résolution importante. La complexité d'un algorithme suffisamment robuste pour la détection des minima locaux nous a empêché de raffiner la méthode à ce point.

De plus, cette méthode permet par construction de suivre des trajectoires de structures proches les unes des autres, en particulier les points des trajectoires correspondant à deux volumes successifs. Lors des transitions que nous avons étudiées, cela peut se contrôler en choisissant un incrément de volume suffisamment petit. Cependant, dans le cas de transitions reconstructives, il n'est par définition pas possible d'utiliser une hypothèse sur la proximité structurale de deux points successifs, puisque la transition peut passer brusquement par un intermédiaire de plus basse symétrie, voire amorphe.

Il est notable qu'à notre connaissance, aucune transformation géométrique n'a été trouvée entre les structures  $Fm\bar{3}m$  et  $Pnma$ , ce qui tend à montrer que cette transition n'est pas une transformation displacive simple, comme pour  $Pbcn$  ou  $P4_2/mnm$ .

### 3.4 Aspects dynamiques

Les chemins critiques présentés plus haut permettent d'appréhender les transitions d'un point de vue géométrique et cristallographique. En règle générale, les états intermédiaires le long de ces trajectoires sont hors d'équilibre, et ne sont pas significatifs statistiquement à l'échelle d'une boîte de simulation dynamique standard (de l'ordre de 100 Å de côté ou plus). Dans ce type de boîtes, on s'attend à voir une nucléation de la phase secondaire suivie d'une croissance progressive, au lieu d'une transformation en volume de l'ensemble du cristal. Les phénomènes d'interface, de croissance et de vibration potentiellement mis en jeu au cours d'une telle transition sont inaccessibles aux méthodes statiques.

Pour compléter cette étude, nous avons donc simulé les transitions  $P4_2/mnm$

et  $Pbcn$  de manière dynamique, en utilisant le même potentiel de Morelon que pour les chemins critiques. Les autres potentiels donnent des réponses qualitativement identiques mais quantitativement différentes. Nous avons montré lors du calcul des équations d'état que les potentiels de Basak et Yakub prédisent pressions de transition trop faibles.

Le dispositif est similaire pour les deux transitions étudiées. Il s'agit de tests mécaniques sur des boîtes de simulation contenant des monocristaux parfaits d' $\text{UO}_2$ , avec des conditions aux limites périodiques. La température est contrôlée par un thermostat de Nosé-Hoover à 300 K. La procédure de déformation consiste à appliquer un petit gradient de déformation à la boîte de simulation avec un certain intervalle de temps entre deux déformations. Dans ce cas, la seule composante non-nulle est un terme d'élongation dans la direction choisie. Les autres côtés de la boîte ainsi que ses angles ne sont donc pas modifiés. Après un chargement en tension, un déchargement a été effectué en inversant le signe de l'incrément de déformation, pour observer la dynamique de la transition inverse.

### 3.4.1 Transition $Fm\bar{3}m \rightarrow Pbcn$

Le chemin critique a montré que l'axe majeur de déformation lors de la transition  $Fm\bar{3}m \rightarrow Pbcn$  était un axe  $\langle 100 \rangle_{Fm\bar{3}m}$  qui se transformait en axe  $\langle 100 \rangle_{Pbcn}$ . Nous avons donc sollicité cette direction en alignant le cristal de manière que l'un de ses axes  $\langle 100 \rangle$  coïncide avec un des axes de la boîte.

La courbe contrainte-déformation correspondant à ce test mécanique (fig. 3.8) montre clairement trois régimes dans lesquels la réponse du matériau est complètement différente :

1. ce régime correspond au chargement élastique de la phase principale  $Fm\bar{3}m$  ;
2. la contrainte s'abaisse brusquement autour d'un volume de  $46 \text{ \AA}^3/\text{UO}_2$  ; cette discontinuité marque une première transition au cours de laquelle la phase secondaire  $Pbcn$  apparaît. Cette transition provoque des vibrations importantes du réseau cristallin qui sont absorbées progressivement. La contrainte marque un plateau et correspond à la croissance de la phase secondaire aux dépens de la phase principale ;
3. finalement, après un second point de transition auquel la phase principale disparaît complètement, la courbe montre à nouveau une évolution linéaire qui correspond au domaine élastique de la phase secondaire  $Pbcn$ .

La transition inverse présente les mêmes caractéristiques. Après une décroissance linéaire de la phase  $Pbcn$  dans le régime III, on observe un point de transition auquel il y a nucléation de la phase  $Fm\bar{3}m$ . À ce point, la pression monte pour revenir au niveau du plateau du régime II jusqu'au deuxième point de transition

auquel la phase  $Pbcn$  disparaît complètement. Finalement, le système retrouve le régime élastique linéaire de la phase  $Fm\bar{3}m$ .

Le volume auquel la phase  $Pbcn$  apparaît en tension est plus grand que celui auquel elle disparaît lors de la re-compression (passage du régime I à II, et inversement, fig. 3.8). De même, le passage du régime II au régime III se fait à un volume plus important que l'inverse. Cette hystérésis vient du fait que ces événements se produisent dans des situations d'instabilité. En effet, dans le régime I, l'énergie suit l'évolution  $E_1(V)$  caractéristique de la structure  $Fm\bar{3}m$  et a un comportement linéaire  $E_2(V)$  dans le régime II, qui correspond à la réponse combinée des deux phases (fig. 3.9). Comme le passage de l'un à l'autre nécessite un événement de nucléation, il n'est pas observé dès que l'énergie  $E_1$  est supérieure à  $E_2$ , mais avec un retard. Un retard similaire est observable lors du passage du régime II au régime III. Il en résulte que le volume de la transition est décalé par rapport au volume de la transition inverse. La situation est identique dans le cas de la transition entre les régimes II et III.

Le plateau du régime II est plus ou moins long suivant la longueur de la boîte dans la direction perpendiculaire aux interfaces entre les deux phases. De plus, malgré un état de contrainte différent, sa pression est en bon accord avec la pression de transition calculée précédemment avec les chemins de transition.

### 3.4.2 Transition $Fm\bar{3}m \rightarrow Pnm$

Dans ce cas, l'axe de déformation majeur était un axe  $\langle 110 \rangle_{Fm\bar{3}m}$  qui devenait  $\langle 100 \rangle_{P4_2/mnm}$ . Pour activer cette transition, le cristal a donc été tourné de manière à faire coïncider cet axe avec la direction de tension.

L'évolution de la pression au cours du test (fig. 3.10) est qualitativement similaire à celle de la transition  $Pbcn$ . La principale différence est que le régime III n'est pas un plateau, mais correspond à une croissance de la pression. Cette différence est causée par le fait que l'on empêche le cristal de se dilater ou de se contracter dans les directions normales à la direction de sollicitation. Si cela ne simplifie pas la comparaison directe avec la transition précédente, cet artefact pourrait être neutralisé avec un barostat autorisant une dilatation de la boîte le long des directions normales.

L'étude de la structure cristalline montre qu'au premier point de transition, la phase secondaire n'apparaît pas directement, contrairement au cas précédent. En effet, la première phase secondaire qui apparaît a une structure intermédiaire  $Pnm$ . Par la suite, quand cette phase croît, la nucléation d'une phase  $P4_2/mnma$  lieu à l'intérieur. Pendant le régime II, les phases  $P4_2/mnm$  et  $Pnm$  coexistent avec la phase principale, la phase intermédiaire  $Pnm$  formant une interface de 2 mailles entre les deux autres. On retrouve ici dans l'espace l'évolution en volume

qui avait été trouvée en suivant les trajectoires des calculs statiques.

### 3.4.3 Transition en compression

Bien que les calculs statiques n'aient pas permis de trouver un chemin de transformation entre  $Fm\bar{3}m$  et  $Pnma$ , des tests dynamiques de compression ont été faits pour essayer d'en obtenir un de manière dynamique. Un cristal de dioxyde d'uranium dans sa structure stable  $Fm\bar{3}m$  a été comprimé de manière uniaxiale selon différentes directions. Aucune de ces sollicitation n'a causé de transition avant la pression maximale atteinte lors de ces simulations, qui était de 100 GPa.

Cependant, une relaxation à volume constant d'une boîte compressée lors de l'un de ces tests a montré une transition reconstructive en plusieurs étapes (fig. 3.12) :

1. une distorsion des plans  $\{110\}$  dans lesquels se situait la direction de sollicitation ;
2. une rupture de liaisons localisée dans la boîte de simulation, et la nucléation d'une phase amorphe à partir de cet évènement. Cette étape se produit dès le début de la relaxation à volume constant ;
3. la coexistence de cette phase amorphe avec une phase  $Fm\bar{3}m$  résiduelle, et la croissance d'une structure différente dans cette zone amorphe, pendant environ une demie nanoseconde ;
4. la disparition des phases  $Fm\bar{3}m$  et amorphe au profit de la phase secondaire.

La relaxation a duré une nano-seconde de temps simulé, et a été faite à 800 K, pour faciliter les mécanismes de réorganisation de la structure cristalline. À la fin de cette relaxation, les défauts résiduels interdisent l'identification formelle de la structure par FINDSYM. Cependant, une analyse visuelle, et la comparaison avec la structure  $Pnma$  parfaite (fig. 3.11) permet d'observer certaines ressemblances. En particulier, deux des orientations de cette structure sont très semblables aux projections  $\{100\}$  et  $\{010\}$  de  $Pnma$ , respectivement. Le dernier plan représenté est beaucoup moins clair. Il faut noter qu'il y a un très grand nombre de défauts résiduels dans la structure, ce qui ne facilite pas le travail d'identification.

Initialement, la pression dans la boîte était de 47 GPa, ce qui est légèrement supérieur à la pression de transition  $Fm\bar{3}m \rightarrow Pnma$  calculée par les équations d'état. À la fin de la transformation, la pression est de 36 GPa. D'après les équations d'état, la structure la plus stable à cette pression est  $Fm\bar{3}m$ , ce qui signifie que la structure de la boîte de simulation est métastable. Cependant, les équations d'état correspondent à des calculs à température nulle, et ne tiennent donc pas compte des changements des domaines de stabilisés causés par l'agitation ther-

mique. Les pressions de transitions statiques ne peuvent donc servir que d'indication, d'autant plus qu'ici le cristal est contraint par la conservation du volume de la boîte de simulation lors de la relaxation. De plus, le passage d'une structure à l'autre est difficile en compression, comme les simulations l'ont montré. Si le chemin de transition est trop défavorable énergiquement, la structure peut rester dans son état métastable pendant un temps très long sans sollicitation plus importante.

Si ces résultats ne permettent évidemment pas de conclure quand à l'existence ou non de mécanismes de transition displacive, ils offrent un indice important. Si un tel mécanisme existe, il est très défavorable, au moins sous les sollicitations uniaxiales qui ont été testées, à savoir  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$  et  $\langle 112 \rangle$ . Au contraire, ces simulations ont montré la possibilité d'une transition reconstructive en compression à partir de la structure stable  $Fm\bar{3}m$ , faisant intervenir une phase amorphe intermédiaire.

### 3.5 Synthèse

Nous avons utilisé trois points de vue différents pour décrire les transitions structurales dans le dioxyde d'uranium. L'approche thermodynamique est simple et efficace pour calculer une pression de transition et la variation de volume associées, et donne des résultats comparables aux résultats de référence dans le cas des calculs utilisant la DFT et les potentiels de Morelon et d'Arima. Cependant, cette description est insuffisante si l'on s'intéresse à l'évolution dynamique du cristal (puisque'elle est basée sur des configurations à l'équilibre thermodynamique), ainsi qu'aux changements structuraux, puisqu'il s'agit d'une approche essentiellement macroscopique. Pour cette raison, nous avons employé une méthode de recherche de minima locaux d'énergie basée sur des calculs statiques, qui nous a permis de déterminer les états intermédiaires qui interviennent au cours des transitions. Bien que nous n'ayons pas eu de résultat satisfaisant pour la transition  $Fm\bar{3}m \rightarrow Pnma$ , cette méthode a mis en évidence les transformations structurales au cours des transitions. De plus, elle a permis de voir la présence d'une structure intermédiaire  $Pn\bar{1}m$  entre  $Fm\bar{3}m$  et  $P4_2/mnm$ .

Finalement, les calculs dynamiques ont pu apporter un éclairage supplémentaire sur ces transitions. Nous avons pu vérifier que la déformation de la structure  $Fm\bar{3}m$  provoquait la nucléation d'une structure  $Pbcn$  ou  $P4_2/mnm$ , suivant l'axe de déformation. Ces axes correspondent aux axes de déformation majeure observés lors des calculs statiques, respectivement  $\langle 100 \rangle_{Fm\bar{3}m}$  et  $\langle 110 \rangle_{Fm\bar{3}m}$ . Dans cas, nous avons montré la coexistence des phases  $P4_2/mnm$  et  $Pn\bar{1}m$ , cette dernière formant une interface entre la première et la phase principale. Dans le cas de la transition en compression, ces tests dynamiques ont montré l'existence d'une tran-

sition reconstructive, même si la structure finale n'a pas pu être déterminée avec certitude. Elle présente plusieurs similitudes avec *Pnma*.

Les différences entre les modes de sollicitation utilisés lors des calculs statiques et dynamiques empêchent une comparaison directe et quantitative des grandeurs comme l'énergie et la pression. De plus, il faudrait tenir compte du fait que les simulations dynamiques sont à température finie, alors que les calculs statiques sont à température nulle. Enfin, on ne peut évidemment pas interpréter les résultats issus des méthodes statiques comme l'évolution d'un système à proprement parler, puisque le temps n'intervient pas. Cependant, un certain nombre d'observations peuvent être faites.

La vision thermodynamique des transitions implique à chaque volume après la nucléation de la phase secondaire un équilibre entre les deux phases. Cet équilibre se traduit par une contrainte constante, et une évolution linéaire de l'énergie en fonction du volume jusqu'à la disparition de la phase secondaire. Au contraire, les trajectoires supposent que toute la boîte de simulation change de structure au même moment. De ce fait, il n'y a pas de plateau de contrainte ou de variation linéaire de l'énergie, mais une discontinuité au moment où l'on passe d'une structure à l'autre, ce qui se traduirait par une discontinuité des contraintes. Les calculs dynamiques quant à eux, montrent que localement l'évolution est un intermédiaire entre ces deux extrêmes. On retrouve la présence d'un plateau de contrainte et la variation linéaire de l'énergie sur une partie de la transition, comme dans la description thermodynamique. Cependant, les mécanismes de nucléation et les instabilités qui y sont liées causent aussi des discontinuités et des pics de contraintes.

Enfin, si l'accord quantitatif est en général assez bon entre les potentiels, aussi bien pour les énergies que pour les pressions de transition, l'accord quantitatif est très relatif. Ainsi, les potentiels de Basak et Yakub prévoient des énergies et des pressions notablement basses par rapport aux données de référence et aux calculs DFT. Il faut aussi noter que cet accord qualitatif entre les potentiels n'est pas évident *a priori*. En effet, une étude [74] a montré très récemment qu'un certain nombre de potentiels empiriques publiés pour le dioxyde d'uranium donnaient des résultats assez différents. Cela souligne l'importance de la démarche de validation et vérification lors de l'utilisation de potentiels empiriques. Même si les données expérimentales ou issues d'autres modèles permettant d'invalider un potentiel ne sont pas disponibles, il est utile de garder à l'esprit les différences de comportement lors de l'interprétation de simulations.

**Principaux résultats :**

- Nous avons montré que les potentiels testés prédisent une structure stable  $Fm\bar{3}m$ , une structure  $Pnma$  plus favorable en compression, et des structures  $Pbcn$  et  $P4_2/mnm$  plus favorables en tension.
- Les pressions de transition correspondantes ont été calculées, le potentiel de Morlon donne de bons résultats quantitativement.
- Nous avons mis en place une méthode permettant de calculer les états de transition, et ainsi la description des transformations en termes de changements de symétrie.
- Cette méthode a montré la présence d'une structure intermédiaire  $Pnmm$  lors des transitions  $Fm\bar{3}m \leftrightarrow P4_2/mnm$ .
- Nos calculs dynamiques ont montré que la transition vers  $Pnma$  est probablement reconstructive, et que des phases différentes apparaissent en tension suivant la direction de sollicitation.



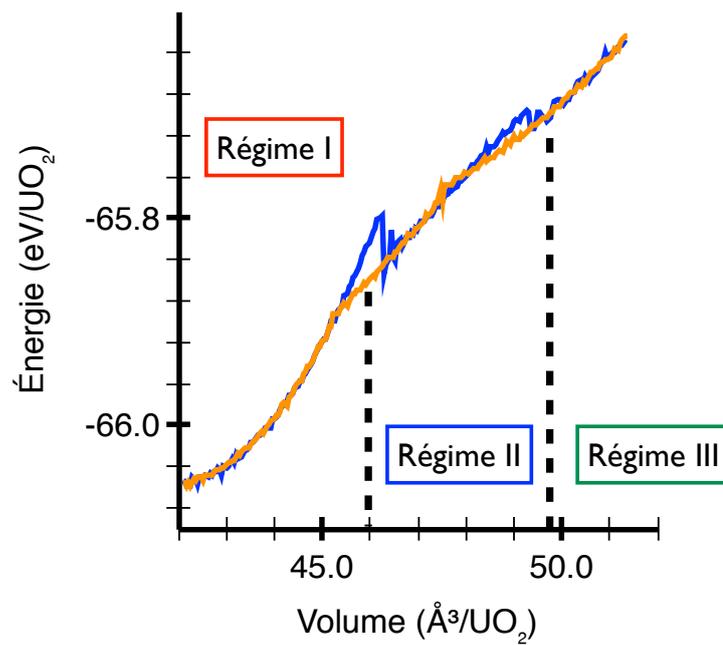


FIGURE 3.9 – Évolution de l'énergie au cours d'une transition dynamique de la structure stable  $Fm\bar{3}m$  vers la structure  $Pbcn$ . Les points d'instabilité entre les différents régimes sont clairement visibles par les sauts plus ou moins brusques de l'énergie qui y sont associés.

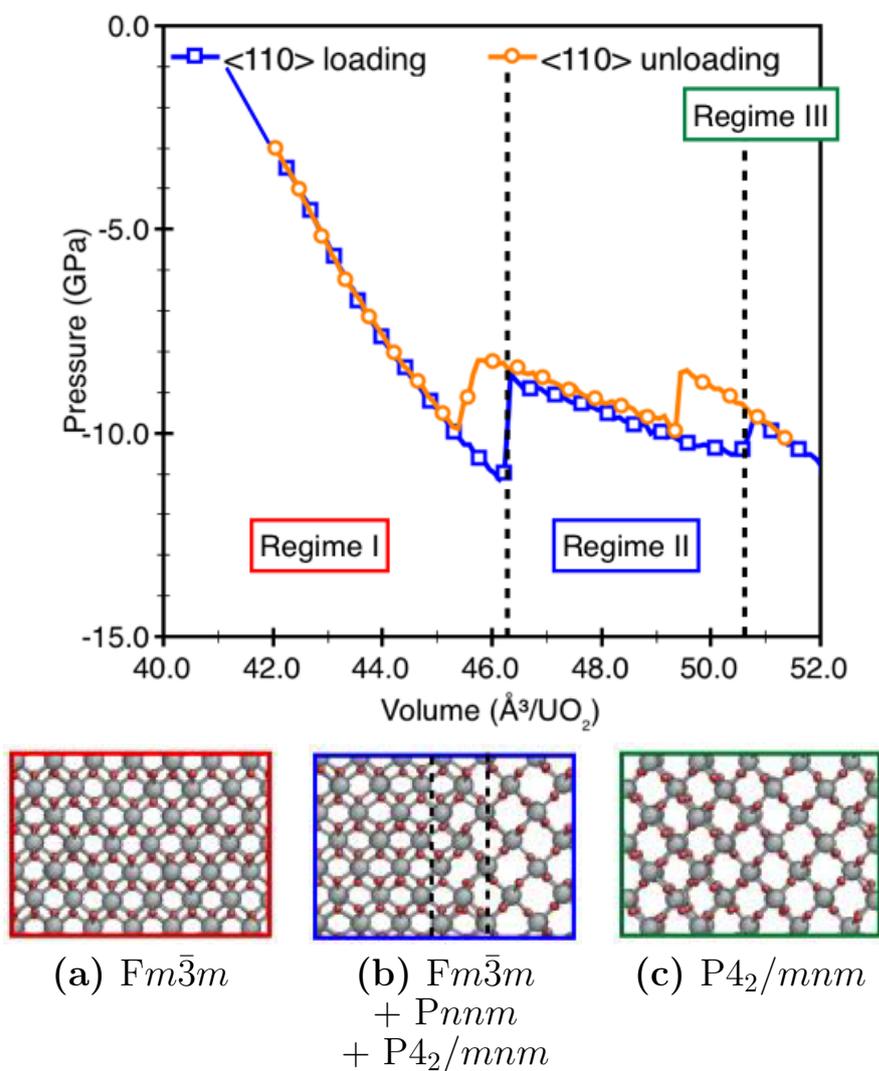


FIGURE 3.10 – Transition dynamique  $P4_2/mnm$  : évolution de la pression en fonction du volume par formule d' $\text{UO}_2$  lors d'une déformation uniaxiale dans la direction  $\langle 110 \rangle$  de la structure  $Fm\bar{3}m$  à 300 K. La ligne bleue et les carrés correspondent au chargement, et la ligne orange et les ronds au déchargement. Les structures cristallines correspondant aux trois régimes sont montrées en-dessous de la courbe : structure  $Fm\bar{3}m$  (régime I), coexistence des phases avec une phase intermédiaire  $Pnnm$  (régime II), et phase  $P4_2/mnm$  (régime III). L'interface du régime II correspond à un plan  $\{110\}$  de la structure  $Fm\bar{3}m$ , et un plan  $\{100\}$  de  $P4_2/mnm$  et  $Pnnm$ .

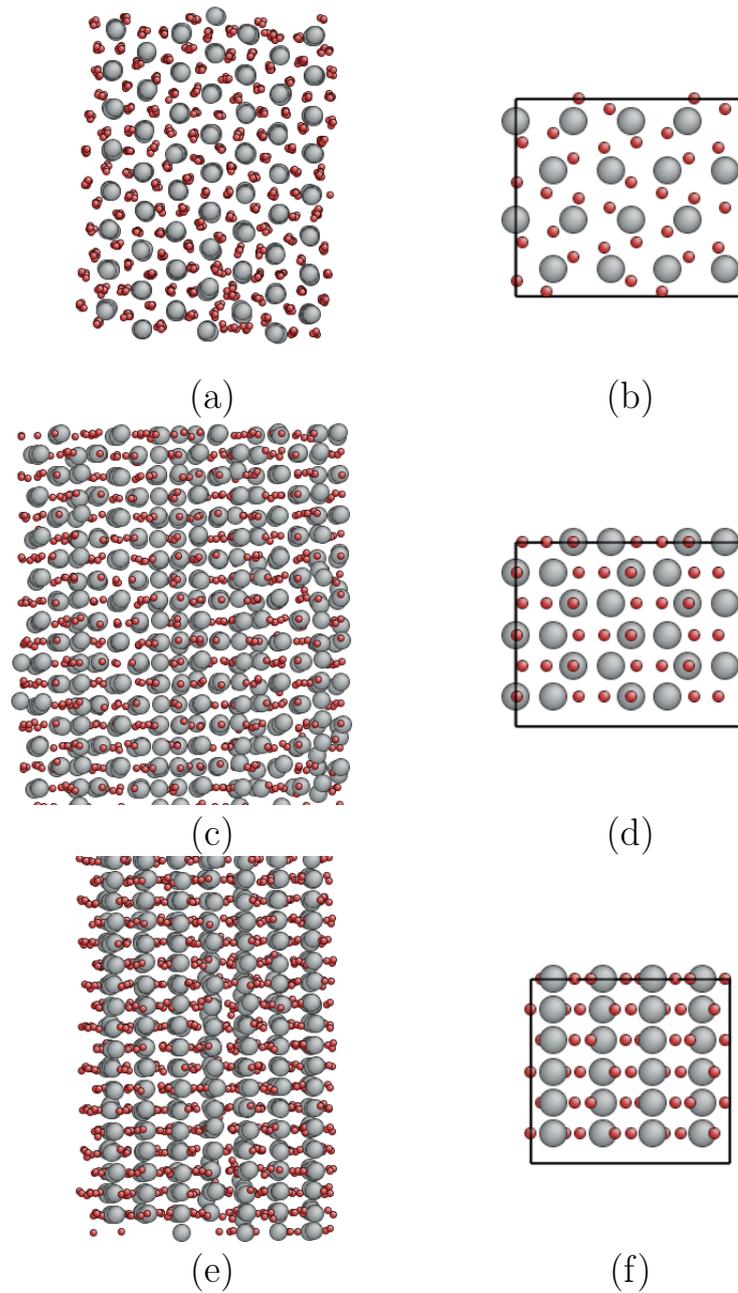


FIGURE 3.11 – Comparaison de la phase secondaire obtenue après relaxation à 800 K d'un cristal de structure  $Fm\bar{3}m$  pendant une nanoseconde : a), c) et e) sont trois orientations différentes ; b), d) et f) sont trois projections de la structure  $Pnma$  parfaite. Il y a une grande ressemblance entre (a) et (b), ainsi qu'entre (e) et (f). Il reste beaucoup de défauts dans la structure, ce qui ne facilite pas son identification.

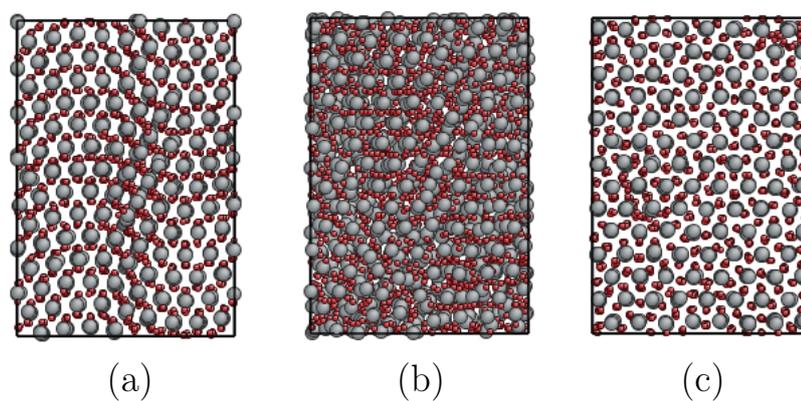


FIGURE 3.12 – Transition reconstructive à partir de  $Fm\bar{3}m$  en compression. Les images correspondent aux états successifs d'une boîte de simulation lors d'une relaxation à volume et température constants : a) distorsion des plans  $\{110\}$  immédiatement après le début de la relaxation, avec un début d'amorphisation, b) amorphisation de la boîte de simulation, c) phase finale. La pression initiale est de 47 GPa, la pression finale est de 36 GPa. Le passage de (a) à (b) se fait en quelques picosecondes. La phase amorphe disparaît après environ une demie nanoseconde, l'image (c) est prise une nanoseconde après (a).



## Chapitre 4

# Élasticité de l'UO<sub>2</sub> en température

Le comportement élastique linéaire d'un matériau est évidemment une propriété primordiale pour décrire son comportement mécanique. De plus, il s'agit de données facilement accessibles dans la littérature, y compris pour le dioxyde d'Uranium monocristallin. L'objectif de cette partie de l'étude était double. D'une part, il s'agissait de comparer le comportement prédit par les potentiels empiriques sélectionnés, et d'utiliser les données disponibles par ailleurs pour estimer leur marge d'erreur quand ils sont employés au calcul du comportement élastique. D'autre part, si les constantes élastiques sont connues, leur évolution en température est moins bien décrite pour les monocristaux. Cela peut poser problème dans certains codes mésoscopiques, dont la qualité des résultats peut être améliorée par l'emploi de paramètres d'entrée plus cohérents ou plus précis. Ainsi, le deuxième objectif était de produire des données à partir de la dynamique moléculaire destinées à être utilisées dans le code iMPALE développé aux laboratoires nationaux de Sandia par Rémi Dingreville. Ce code permet de simuler l'évolution d'un agrégat polycristallin d'UO<sub>2</sub> en utilisant une méthode de point matériel qui couple une représentation continue du matériau avec une approche microstructurale.

Dans cette partie, nous allons exposer les résultats de ces calculs, en ce qui concerne l'évolution en température des propriétés élastiques du dioxyde d'Uranium. En particulier, nous nous intéresserons aux constantes élastiques du matériau monocristallin entre 300 et 1 500 K, ainsi qu'au caractère anisotrope de son comportement élastique. Ensuite, nous montrerons le comportement élastique effectif du matériau polycristallin, obtenu à partir de la description du monocristal à l'aide de méthodes d'homogénéisation. Enfin, nous montrerons le comportement élastique en température des polymorphes dont il a été question précédemment.

## 4.1 Méthode

Les constantes élastiques qui nous intéressent sont les coefficients qui permettent d'exprimer la contrainte dans un matériau en fonction de la déformation qu'il subit, dans son régime de réponse linéaire (petites déformations) :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \quad (4.1)$$

Soit, dans la notation simplifiée de Voigt,

$$\sigma_i = C_{ij}\varepsilon_j \quad (4.2)$$

avec  $j, i \in \{1, \dots, 6\}$ .

Pour calculer ces coefficients en dynamique moléculaire, plusieurs moyens s'offrent à nous. Le plus simple conceptuellement est l'équivalent numérique d'une série de

tests mécaniques. Il consiste à partir d'une boîte de simulation contenant un cristal parfait, et à lui appliquer plusieurs déformations  $\delta\varepsilon^i$  telles que

$$\delta\varepsilon_j^i = \begin{cases} 0 & \text{pour } i \neq j ; \\ \delta\varepsilon & \text{pour } i = j. \end{cases} \quad (4.3)$$

En effectuant des régressions linéaires sur les courbes contrainte-déformation qui en résultent, on obtient les 6 relations

$$\sigma_j^i = C_{jk} \delta\varepsilon_k^i \quad (4.4)$$

qui forment un système linéaire, qui permet de calculer les éléments de  $\mathbf{C}$ . Cette méthode est simple et robuste, mais peu efficace, puisqu'elle demande pour chaque température une série de calculs dynamiques suivis de régression, et enfin la résolution du système linéaire.

Une autre méthode utilise la définition énergétique des constantes élastiques à pression nulle :

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial\varepsilon_i \partial\varepsilon_j} \quad (4.5)$$

où  $G$  est l'enthalpie libre du système

$$G = U + P \cdot V - T \cdot S . \quad (4.6)$$

Le calcul de l'enthalpie libre est implémenté par exemple dans le code GULP [82] lors d'optimisations de structure à température nulle. Le terme d'entropie est alors calculé dans l'approximation harmonique à partir du spectre de phonons du système. Nous avons utilisé un schéma aux différences finies pour calculer les éléments de  $\mathbf{C}$  à partir d'optimisations d'enthalpie libre à différentes températures fixées et pression nulle :

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \frac{G_{++} - G_{+-} - G_{-+} + G_{--}}{4 \delta\varepsilon \delta\varepsilon} \quad (4.7)$$

Dans cette équation, la dépendance de  $C$ ,  $V$  et des enthalpies libres en température a été omise pour alléger la notation, et les enthalpies libres sont définies comme suit :  $G_{++}$  est l'enthalpie libre du système auquel on a appliqué la déformation  $\delta\varepsilon^i \delta\varepsilon^j$ ,  $G_{+-}$  celle correspondant à la déformation  $\delta\varepsilon^i (-\delta\varepsilon^j)$ , etc.

Le calcul des constantes élastiques à une température donnée est donc réduit à des calculs statiques basés sur des minimisations d'enthalpie libre. Par rapport à l'approche simple précédente, on ajoute donc des hypothèse en ce sens où l'on suppose que le cristal est suffisamment proche de l'équilibre pour utiliser l'approximation harmonique.

Pour des raisons de symétrie, il n'est pas nécessaire de calculer toutes les combinaisons de déformations élémentaires. Cependant, cela offre un niveau de robustesse à la méthode en permettant de détecter immédiatement les déformations pour lesquelles l'optimisation a échoué.

|                | $C_{11}$ (GPa)     | $C_{12}$ (GPa)     | $C_{44}$ (GPa)   | $B$ (GPa) | $\mu$ (GPa) |
|----------------|--------------------|--------------------|------------------|-----------|-------------|
| Arima          | 418, 8             | 106, 2             | 101, 0           | 210, 5    | 123, 1      |
| Basak          | 392, 5             | 56, 9              | 57, 9            | 168, 8    | 101, 8      |
| Morelon        | 207, 3             | 74, 9              | 74, 8            | 119, 1    | 71, 4       |
| Yakub          | 331, 3             | 65, 8              | 63, 2            | 154, 4    | 91, 0       |
| Wachtman [114] | $395 \pm 0, 18$    | $121 \pm 0, 19$    | $64.1 \pm 0, 17$ | 212       | 93          |
| Brandt [115]   | $396 \pm 0, 5$     | $121 \pm 0, 2$     | $64 \pm 0, 2$    | 213       | 93          |
| Fritz [116]    | $389, 3 \pm 0, 17$ | $118, 7 \pm 0, 17$ | $59, 7 \pm 0.3$  | 209       | 90          |
| Clausen [117]  | $395 \pm 1$        | $120 \pm 1$        | $63 \pm 1$       | 212       | 92          |
| Devey [118]    | 361, 2             | 114, 7             | 63, 9            | 196, 9    | 97, 8       |

TABLE 4.1 – Constantes élastiques du dioxyde d'Uranium monocristallin, dans sa structure stable  $Fm\bar{3}m$ . Les valeurs calculées lors de cette étude, ainsi que les valeurs de référence correspondent à une température de 300 K, sauf la valeur de Devey, qui est issue de calculs DFT à température nulle. Les valeurs des modules d'incompressibilité  $B$  et de cisaillement  $\mu$  ont été calculées à partir des  $C_{ij}$  en utilisant les estimations de Voigt  $B = (C_{11} + 2 C_{12})/3$  et  $\mu = (C_{11} - C_{12} + 3 C_{44})/5$ .

## 4.2 Effet de la température

Pour une température donnée, chaque potentiel donne des constantes élastiques différentes (fig. 4.1a). Ces valeurs sont cependant cohérentes à 0 K avec les valeurs calculées par Govers lors de son étude comparative [71], ce qui valide la méthode de calcul à température nulle. Cette variabilité s'explique par le domaine d'application originel des potentiels (voir 2.3). Par exemple, le potentiel d'Arima fait partie d'un ensemble de potentiels permettant de décrire des systèmes U-Pu-Np-O. Les termes d'interaction U-O et O-O ont nécessité des compromis pour avoir un modèle fiable après l'ajout des interactions liées avec des atomes des deux autres éléments. Le potentiel de Morelon est un cas particulier, étant donné qu'il n'a absolument pas été conçu dès le départ pour décrire le comportement mécanique de l'UO<sub>2</sub> de manière très précise. Ces variations se retrouvent pour toutes les constantes  $C_{ij}$  et les modules élastiques, comme illustré avec le cas de  $C_{11}$  (fig. 4.1a) et du module d'incompressibilité (fig. 4.2a).

L'adéquation de ces valeurs par rapport aux valeurs expérimentales à 300 K est variable (table 4.1). En règle générale, aucun des potentiels n'est quantitativement correct pour les trois constantes à la fois. En effet, un des problèmes de tous les potentiels testés ici est le fait que  $C_{12}$  et  $C_{44}$  sont systématiquement du même ordre. La conséquence directe est que si l'un est juste, alors l'autre est faux, de

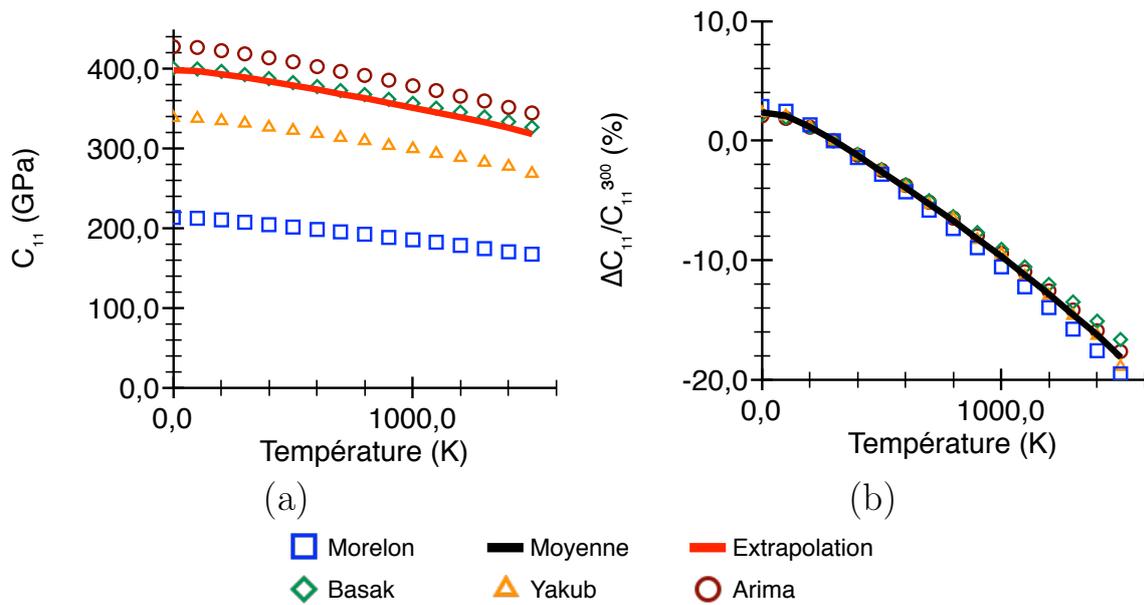


FIGURE 4.1 – Évolution de la constante élastique  $C_{11}$  de l' $\text{UO}_2$  en température prédite par des calculs de dynamique moléculaire utilisant les potentiels d'Arima, Basak, Morelon et Yakub : a) évolution en valeur absolue, b) évolution relative par rapport au système de référence à 300 K. La courbe d'extrapolation de (a) est obtenue en appliquant l'évolution moyenne de (b) à la constante de référence (table 4.1).

même pour les modules élastiques qui les font intervenir de manière différentes.

Malgré ces différences, l'évolution en température du comportement élastique est très similaire pour tous les potentiels. Cela est particulièrement visible lorsqu'on regarde l'évolution relative  $\Delta C_{ij}/C_{ij}^{300}$ , exprimée en pourcentage de la valeur de référence à 300 K. (figs 4.1b et 4.2b). Cette valeur de référence a été préférée à la valeur à 0 K pour des raisons de cohérence avec les températures de référence expérimentales, qui sont rarement à température nulle.

La variation relative en température est en effet très similaire pour tous les potentiels testés (figs 4.1b et 4.2b), la différence étant de l'ordre de quelques pour cents à 1 500 K. Cela montre qu'au-delà des valeurs absolues des constantes élastiques, les potentiels empiriques permettent de décrire une évolution unique de celles-ci lorsque la température varie. Bien qu'il soit physiquement impossible de tester tous les potentiels existants pour vérifier ce comportement, le fait qu'il soit observable pour les quatre potentiels conçus de manières parfois très différentes est remarquable. Cela signifie que ce comportement dépend des hypothèses fondamentales employées — comme le lagrangien, le fait d'utiliser des interactions de paire,

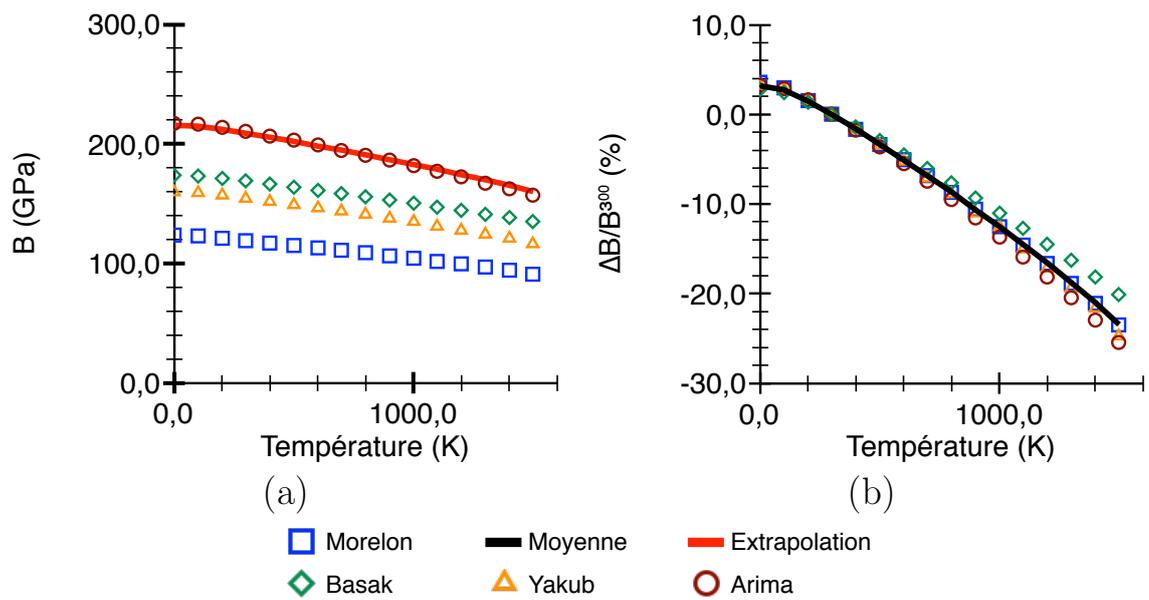


FIGURE 4.2 – Évolution du module d'incompressibilité de l' $\text{UO}_2$  en température prédite par des calculs de dynamique moléculaire utilisant les potentiels d'Arima, Basak, Morelon et Yakub : a) évolution en valeur absolue, b) évolution relative par rapport au système de référence à 300 K. La courbe d'extrapolation de (a) est obtenue en appliquant l'évolution moyenne de (b) à la constante de référence (table 4.1).

| Constante (GPa) | $a$ (GPa·K <sup>-3</sup> ) | $b$ (GPa·K <sup>-2</sup> ) | $c$ (GPa·K <sup>-1</sup> ) | $d$ (GPa) |
|-----------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------|
| $C_{11}$        | $5,401 \cdot 10^{-9}$      | $-2,429 \cdot 10^{-5}$     | $-0,0294$                  | 399,69    |
| $C_{12}$        | $2,415 \cdot 10^{-9}$      | $-1,199 \cdot 10^{-5}$     | $-0,0196$                  | 125,4     |
| $C_{44}$        | $3,239 \cdot 10^{-10}$     | $-2,744 \cdot 10^{-6}$     | $-0,0077$                  | 62,19     |
| B               | $3,234 \cdot 10^{-9}$      | $-1,538 \cdot 10^{-5}$     | $-0,0216$                  | 216,39    |
| $\mu$           | $7,123 \cdot 10^{-10}$     | $-3,344 \cdot 10^{-6}$     | $-0,0044$                  | 67,599    |

TABLE 4.2 – Coefficients des polynômes de degré 3 de la forme  $a \cdot T^3 + b \cdot T^2 + c \cdot T + d$  permettant de décrire l'évolution des constantes élastiques en température entre zéro et 1 500 K. Ces coefficients ont été ajustés sur les données issues des potentiels empiriques (figs 4.1 et 4.2 pour  $C_{11}$  et le module d'incompressibilité, respectivement).

l'approximation harmonique, etc. — et non des détails des fonctionnelles et des paramètres des potentiels. On peut ainsi d'extraire de ces calculs un comportement moyen commun aux quatre potentiels testés. Utiliser la moyenne des constantes élastiques n'a pas vraiment de sens étant donné les différences entre les potentiels. Ainsi l'évolution absolue d'une constante élastique en utilisant sa variation relative moyenne est fixée à une constante près, qui est sa valeur de référence à 300 K. Par la suite, cette courbe basée à la fois sur les valeurs de référence expérimentales et sur l'évolution issue des potentiels empirique est appelée « extrapolation semi-expérimentale ». Cette courbe est particulièrement intéressante dans le cadre d'un modèle mésoscopique car sa régularité permet de la représenter par un polynôme de degré trois avec une bonne précision (table 4.2). C'est cette équation qui peut ensuite être utilisée pour calculer localement les constantes élastiques du matériau, en fonction de la température locale.

### 4.3 Anisotropie

L'ensemble des constantes élastiques permettent de calculer l'anisotropie de la réponse élastique du matériau. Nous avons utilisé le formalisme publié par Turley pour les matériaux à symétrie cubique [119]. En règle générale, les modules élastiques sont anisotropes, et différents pour chaque direction du cristal. On peut les calculer à partir des éléments du tenseur de souplesse qui s'exprime en fonction de sa valeur dans la base canonique

$$S_{ijkl}(\alpha, \beta, \theta) = A_{im}A_{jn}A_{kp}A_{lq}S_{mnpq}(0, 0, 0) , \quad (4.8)$$

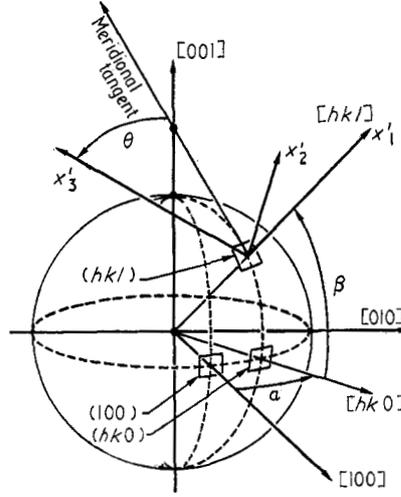


FIGURE 4.3 – Définition des angles d'Euler pour le calcul du module d'Young dans les différentes directions. Cette figure est reprise de [119].

où la matrice  $A$  s'exprime en fonction des angles d'Euler  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\theta$  dans la convention ZYX (fig. 4.3)

$$A = \begin{pmatrix} \cos \alpha \cos \beta & \sin \alpha \cos \beta & \sin \beta \\ (-\cos \alpha \sin \beta \sin \theta - \sin \alpha \cos \theta) & (-\sin \alpha \sin \beta \sin \theta + \cos \alpha \cos \theta) & \cos \beta \sin \theta \\ (-\cos \alpha \sin \beta \cos \theta + \sin \alpha \sin \theta) & (-\sin \alpha \sin \beta \cos \theta - \cos \alpha \sin \theta) & \cos \beta \cos \theta \end{pmatrix}. \quad (4.9)$$

Les angles  $\alpha$  et  $\beta$  permettent d'identifier de manière unique chaque direction possible à partir de l'origine. Si l'on s'intéresse au module d'Young dans la direction cristallographique définie par  $\alpha$  et  $\beta$ , cela permet d'éliminer le troisième angle d'Euler  $\theta$ , ce qui facilite la représentation par la suite. S'il est nécessaire de calculer les modules d'Young dans les directions transverses cependant, il faut aussi tenir compte de  $\theta$ . À chaque combinaison possible des deux angles  $\alpha$  et  $\beta$  est associée à la valeur du module d'Young dans la direction correspondante  $Y(\alpha, \beta)$ . On obtient alors un triplet  $(C, \alpha, \beta)$ , qui peut être représenté par un point sur un graphe en coordonnées sphériques. L'ensemble de ces points forme une surface fermée qui permet une visualisation rapide en trois dimension de l'anisotropie des propriétés élastiques du cristal. Comme cette surface est plus loin de l'origine dans les directions pour lesquelles la constante élastique est plus importante, les directions rigides sont identifiables immédiatement par leur concavité tournée vers l'origine. Dans le cas d'un matériau isotrope, comme la constante élastique est identique quelle que soit la direction considérée, la surface est une sphère parfaite.

Ces surfaces sont intéressantes pour une visualisation rapide des propriétés du

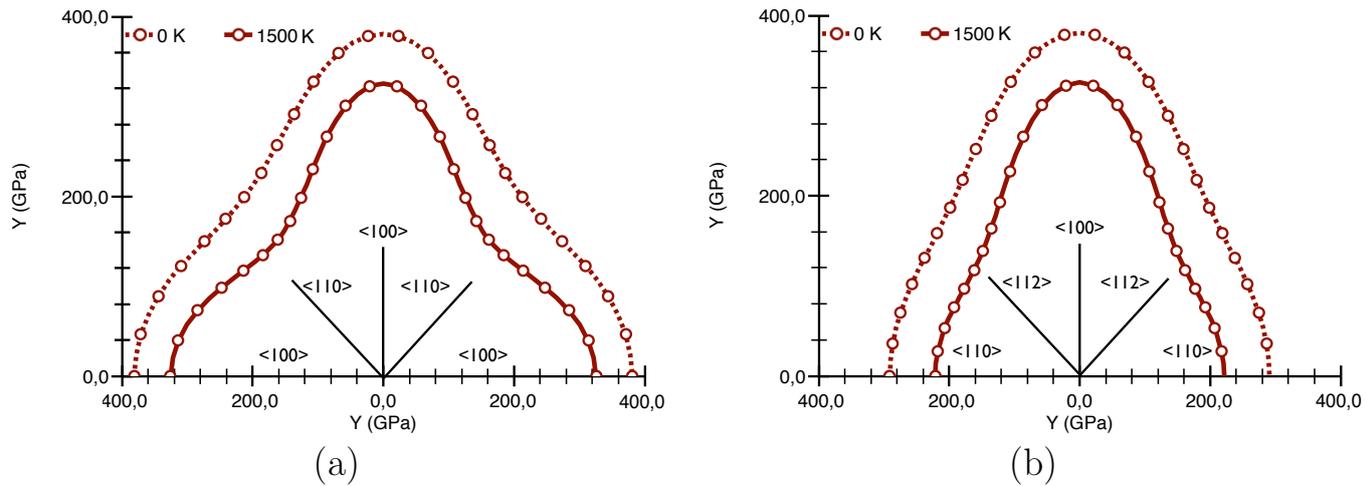


FIGURE 4.4 – Anisotropie du module d'Young : a) dans un plan  $\{100\}$ , b) dans un plan  $\{110\}$ . En chacun de ses points, la distance entre une courbe et l'origine est égale au module d'Young dans la direction cristallographique correspondante. Le repère central indique quelques directions cristallographiques remarquables. Le potentiel utilisé est celui d'Arima, mais les figures sont similaires pour les autres potentiels testés (fig. 4.5 pour une comparaison dans un plan  $\{100\}$ ). Les directions cristallographiques remarquables sont, en partant de la plus rigide :  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  et  $\langle 112 \rangle$ . Malgré une baisse générale du module d'Young entre les deux températures (0 et 1 500 K), cet ordre est conservé.

matériau, mais sont inadaptées à une comparaison détaillée entre les potentiels. Pour cela, il est plus utile de regarder les courbes formées par l'intersection entre la surface et un plan cristallographique, comme le module d'Young dans les plans  $\{100\}$  (fig. 4.4). Sur ces figures, la surface est matérialisée par son intersection avec le plan considéré, et est donc une ligne dont l'éloignement local à l'origine est égal au module d'Young dans la direction correspondante. Là encore, les portions dont la concavité est tournée vers l'origine indiquent les directions rigides, comme  $\langle 100 \rangle$ , et les points les plus proches de l'origine indiquent les directions souples, comme  $\langle 110 \rangle$  et surtout  $\langle 112 \rangle$ . Le tracé des lignes pour plusieurs températures différentes permettent de suivre l'évolution de l'anisotropie en fonction de la température (fig. 4.4). Comme le module d'Young moyen baisse de manière importante entre 0 et 1 500 K, la courbe à basse température a un rayon plus important que celle à haute température.

Mise à part cette baisse globale du module d'Young, cette représentation ne permet pas vraiment de détecter une augmentation ou une diminution de l'anisotropie du module élastique. La comparaison devient encore plus difficile si l'on

inclut des figures issues d'autres potentiels, étant donné qu'à une température unique, les courbes auront des diamètres moyens différents. Pour cela, on utilise le module d'Young normalisé

$$\frac{Y(\alpha, \beta)}{\bar{Y}} = Y(\alpha, \beta) \frac{\int \int d\alpha d\beta}{\int \int Y(\alpha, \beta) d\alpha d\beta} . \quad (4.10)$$

Dans le cas d'un matériau isotrope, la figure obtenue est un cercle de rayon 1. Toute déviation à ce caractère isotrope se caractérise par une déformation de ce cercle. L'avantage de la normalisation est qu'elle supprime les différences visuelles causées par le changement de la valeur absolue du module d'Young, pour permettre de distinguer clairement une accentuation ou une diminution de l'anisotropie.

La représentation simultanée des figures issues des quatre potentiels, pour les deux températures extrêmes, permet d'observer les ressemblances qualitatives entre les potentiels (fig. 4.5). Ainsi, il apparaît de manière évidente que les directions rigides sont les mêmes pour tous les potentiels, ce caractère étant moins évident dans le cas du potentiel de Morelon qui donne un module d'Young quasiment isotrope à basse température. À ce détail près, on retrouve donc les mêmes directions remarquables que dans le cas du potentiel d'Arima. De plus, non seulement les directions rigides à 0 K restent rigides à 1 500 K, elles le sont encore plus à haute température, comparées aux directions souples (leur rigidité diminue cependant dans l'absolu, comme montré dans la figure 4.4). Il en résulte une accentuation de l'anisotropie du module élastique avec la température.

## 4.4 Polycristaux

Les constantes élastiques  $C_{ijkl}$  d'un monocristal telles que celles calculées précédemment peuvent être utilisées pour calculer les constantes élastiques effectives  $C_{ijkl}^*$  d'un agrégat polycristallin. Il existe pour cela plusieurs méthodes d'homogénéisation, les principales étant l'estimation de Voigt [120], celle de Reuss [121], celle de Hill [122], et une méthode dite semi-cohérente, ou auto-cohérente [123, 124].

Dans tous les cas, la philosophie est semblable au calcul du module d'Young moyen utilisé pour comparer l'anisotropie relative. Il s'agit de calculer une moyenne sur toutes les directions et toutes les orientations possibles, on ne peut donc pas ignorer l'un des trois angles d'Euler, contrairement au cas précédent. Cela suppose de plus que l'agrégat contient des grains orientés de manière parfaitement aléatoire, ce qui est une première approximation.

L'estimation de Voigt se base sur l'hypothèse supplémentaire que lors de la déformation du polycristal, la déformation de chacun des cristaux le constituant est similaire. Les constantes élastiques de l'ensemble sont alors une moyenne des

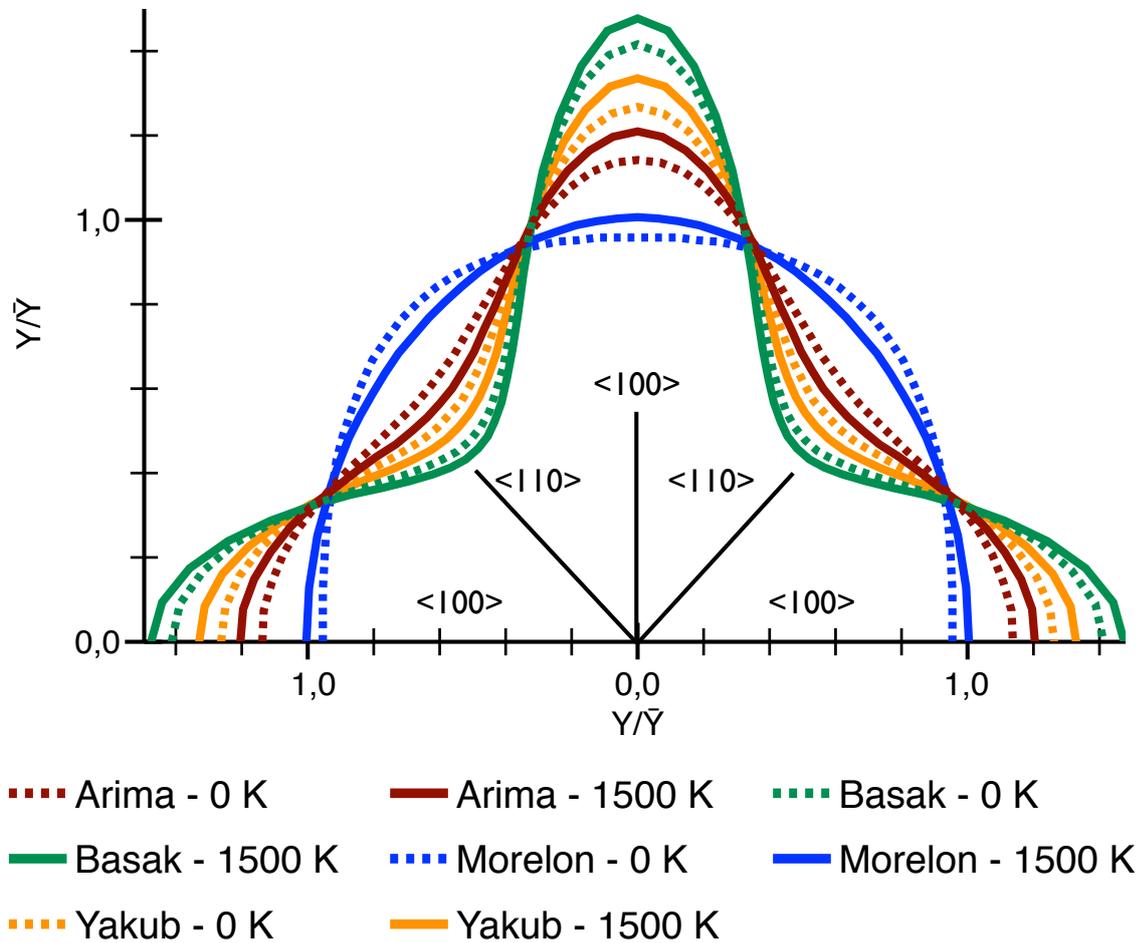


FIGURE 4.5 – Module d'Young normalisé d'un monocristal de dioxyde d'uranium dans la structure stable  $Fm\bar{3}m$ , en fonction de l'orientation cristallographique pour les quatre potentiels empiriques testés, à 0 et 1 500 K. En chacun de ses points, la distance entre une courbe et l'origine est égale au module d'Young dans la direction cristallographique correspondante, divisé par le module d'Young moyen. Le repère central indique quelques directions cristallographiques remarquables.

Cette représentation permet de comparer directement l'anisotropie des différents potentiels et températures. On observe ainsi une augmentation de l'anisotropie pour tous les potentiels entre 0 et 1 500 K. Le potentiel de Morelon donne un module d'Young beaucoup plus isotrope que les autres potentiels.

constantes élastiques pour l'ensemble des valeurs possibles pour les angles d'Euler  $\theta$ ,  $\phi$  et  $\psi$ , que l'on peut écrire

$$C_{ijkl}^V = \frac{1}{8\pi^2} \int_{\Omega} C_{ijkl} d\Omega, \quad (4.11)$$

où  $\int d\Omega$  indique l'intégration sur les angles d'Euler, et  $\int_{\Omega} d\Omega = 8\pi^2$ .

L'estimation de Reuss est représentative de la vision duale qui est l'hypothèse que, dans un polycristal soumis à une contrainte, la contrainte est la même pour les grains qui le composent. De manière équivalente, les souplesses effectives  $S_{ijkl}^*$  peuvent alors s'écrire comme une moyenne sur les angles d'Euler des éléments du tenseur des souplesses du monocristal :

$$S_{ijkl}^R = \frac{1}{8\pi^2} \int_{\Omega} S_{ijkl} d\Omega = (C^R)_{ijkl}^{-1}. \quad (4.12)$$

Ces approches ne sont pas cohérentes, en ce sens où elles ne donnent pas les mêmes constantes élastiques effectives à partir du même monocristal. Il a été montré que l'estimation de Voigt constituait une borne supérieure pour les  $C_{ijkl}^*$ , tandis que celle de Reuss était une borne supérieure pour les  $S_{ijkl}^*$ , et donc inférieure pour les  $C_{ijkl}^*$  [122]. L'estimation de Hill qui en découle est simplement la moyenne de celles de Voigt et Reuss

$$C_{ijkl}^H = \frac{C_{ijkl}^V + C_{ijkl}^R}{2}. \quad (4.13)$$

Bien que cohérente par construction, et donnant des constantes élastiques par définition entre leur borne inférieure et leur borne supérieure, cette estimation ne repose pas vraiment sur des arguments physiques.

Pour cette raison, une autre approche a été développée [123]. Cette méthode est en quelque sorte une extension du problème d'Eshelby [125], qui concernait l'inclusion d'une inhomogénéité ellipsoïdale dans un milieu soumis à une contrainte externe. Dans le cas d'un polycristal, la déformation  $\mathbf{E}$  de chaque grain est proportionnelle à la déformation de l'ensemble  $\mathbf{E}^*$ . Cette proportionnalité s'exprime par le tenseur de localisation de la déformation  $\mathbf{T}$ , et s'écrit

$$E_{ij} = T_{ijkl} E_{kl}^*. \quad (4.14)$$

Bien qu'étant une simplification par rapport à la situation réelle, puisqu'elle suppose une linéarité entre la déformation d'un grain et la déformation de l'ensemble, il s'agit d'une amélioration par rapport aux estimations précédentes. On peut voir l'hypothèse de Voigt comme un cas particulier où  $\mathbf{T}$  est le tenseur unité. Une moyenne sur les angles d'Euler similaire aux équations (4.11) et (4.12)

$$C_{ijkl}^* = \frac{1}{8\pi^2} \int_{\Omega} C_{ijmn} T_{mnkl} d\Omega \quad (4.15)$$

permet finalement d'obtenir les constantes élastiques.

Comme dans le cas des approximations de Voigt et Reuss, on peut tenir le raisonnement dual, c.-à-d. raisonner en terme de contraintes et non de déformation. Dans ce cas, on considère la contrainte dans un grain  $\sigma$  proportionnelle à la contrainte appliquée au polycristal  $\sigma^*$  par la relation

$$\sigma_{ij} = H_{ijkl}\sigma_{kl}^* , \quad (4.16)$$

dans laquelle le tenseur  $H$  est le tenseur de localisation de la contrainte. De manière similaire au cas précédent, l'estimation de Reuss est un cas particulier pour lequel  $H = I$ . On obtient Ensuite les souplesses

$$S_{ijkl}^* = \frac{1}{8\pi^2} \int_{\Omega} S_{ijmn} H_{mnkl} d\Omega . \quad (4.17)$$

L'intérêt de cette méthode est que ces deux points de vue donnent des résultats équivalents, respectant bien la relation  $C^* = (S^*)^{-1}$ . Cela était vrai originellement pour les constantes élastiques d'ordre deux, d'où l'appellation de méthode *semi-cohérente*. Elle a depuis été étendue aux constantes d'ordre trois, et est alors appelée *estimation auto-cohérente* [124].

Il est à noter que si cette méthode fournit une bonne description d'un polycristal dans lequel les grains sont désordonnés et orientés les uns par rapport aux autres de manière parfaitement aléatoire, il ne s'agit que d'une estimation dans le cas où on observe des orientations relatives préférentielles entre les grains. Il faudrait alors pondérer les moyennes des équations (4.15) et (4.17) par une texture correspondant à la densité de probabilité des différents angles d'Euler.

Cependant, cette méthode permet d'obtenir des valeurs effectives pour les modules élastiques d'un polycristal, qui sont des résultats de référence expérimentaux beaucoup plus abondants que les constantes élastiques des monocristaux. Par exemple, cela permet de comparer le module d'Young effectif des potentiels empiriques avec celui du code MATPRO [2], qui est utilisé comme source de paramètres de base pour un certain nombre de modèles continus concernant le comportement des réacteurs à eau pressurisée (fig. 4.6). Cette comparaison montre une déviation à haute température de l'interpolation à partir des potentiels empiriques par rapport au comportement prédit par MATPRO.

## 4.5 Polymorphes

Le même protocole a été appliqué à des boîtes de simulation contenant des polymorphes du dioxyde d'Uranium susceptibles d'être rencontrés lors d'une sollicitation en tension, avec les structures *Pbcn* et *P4<sub>2</sub>/mnm*. Du fait de la métastabilité

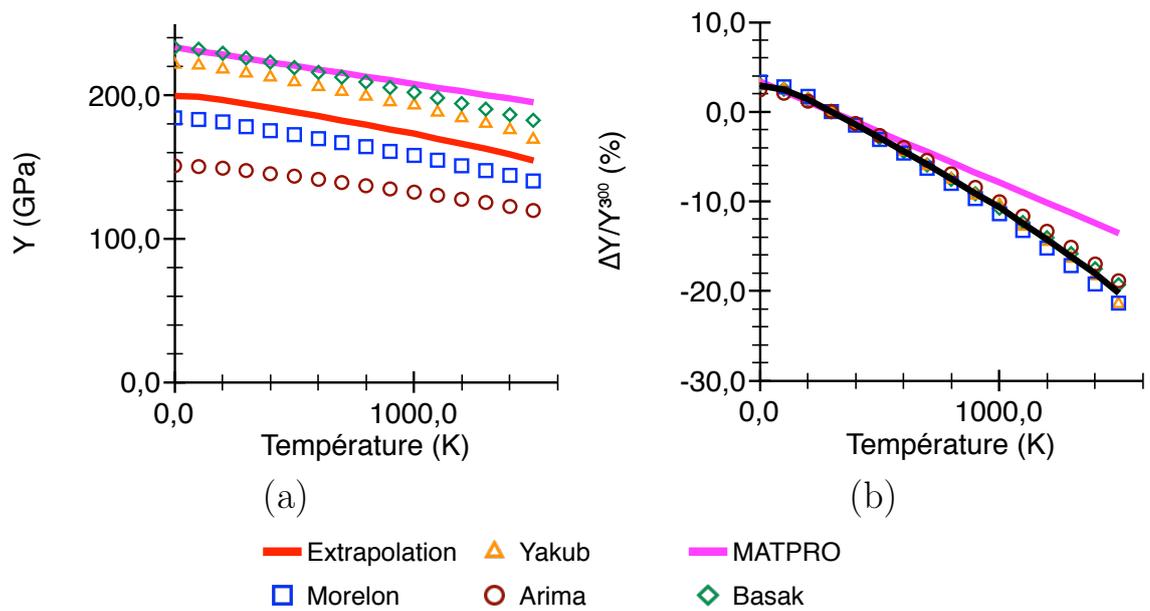


FIGURE 4.6 – Module d'Young équivalent calculé pour un polycristal d' $\text{UO}_2$  en utilisant une méthode auto-cohérente : a) module d'Young en température, b) variation relativement à sa valeur à 300 K. La valeur de référence est la courbe de MATPRO.

| $B$ (GPa)    | Arima | Basak | Morelon | Yakub |
|--------------|-------|-------|---------|-------|
| $Fm\bar{3}m$ | 210,4 | 168,7 | 119,0   | 154,3 |
| $Pbcn$       | 193,6 | 174,1 | *       | 151,0 |
| $P4_2/mnm$   | 178,6 | 143,6 | 100,7   | 130,1 |

TABLE 4.3 – Module d’incompressibilité des différentes structures du dioxyde d’Uranium étudiées à 300 K, prédites par différents potentiels empiriques. La structure  $Pbcn$  n’a pas pu être stabilisée correctement avec le potentiel de Morelon, ce qui explique l’absence de la valeur correspondante.

de ces phases, les optimisations de structure successives nécessaires au calcul des constantes élastiques sont parfois difficiles. Parfois, la structure ne peut pas être stabilisée du tout, et retourne dans la structure principale  $Fm\bar{3}m$ , ce qui se traduit sur le graphe par des points manquants. Par ailleurs, si aucun des potentiels testés n’a de problème véritable dans la structure principale, il n’en est pas de même dans les autres. En effet, les potentiels ont été ajustés sur cette structure, qui possède de plus un degré de symétrie élevé, ce qui facilite quelque peu le processus d’ajustement de leurs paramètres. Les mêmes potentiels sont beaucoup moins robustes quand il s’agit de décrire une des autres structures, ce qui se traduit par des instabilités, des minima locaux, et une optimisation de structure parfois difficile. Cela se traduit par un manque de précision général sur les résultats, et du bruit sur la courbe en température.

Par ailleurs, il n’y a pas de valeurs de références pour les propriétés mécaniques de ces phases. Les modules d’incompressibilité varient évidemment selon le potentiel utilisé (table 4.3). Cependant, la tendance générale est un module comparable pour les structures  $Fm\bar{3}m$  et  $Pbcn$  plus faible pour  $P4_2/mnm$ . Il faut cependant noter que ces dernières structures sont moins stables que  $Fm\bar{3}m$ , ce qui complique le processus de calcul qui nécessite plusieurs relaxations par température. Une des conséquences directes est la présence de fluctuations des constantes élastiques plus importantes que dans le cas de la structure stable (fig. 4.7). De plus, suivant les températures et les structures, il a été impossible d’obtenir des résultats fiables, notamment pour  $Pbcn$  à haute température pour les potentiels d’Arima, Basak et Yakub, ainsi que pour celui de Morelon à toutes les températures.

## 4.6 Synthèse

Nous avons calculé le comportement élastique moyen du dioxyde d’Uranium en température en combinant des observations utilisant les différents potentiels

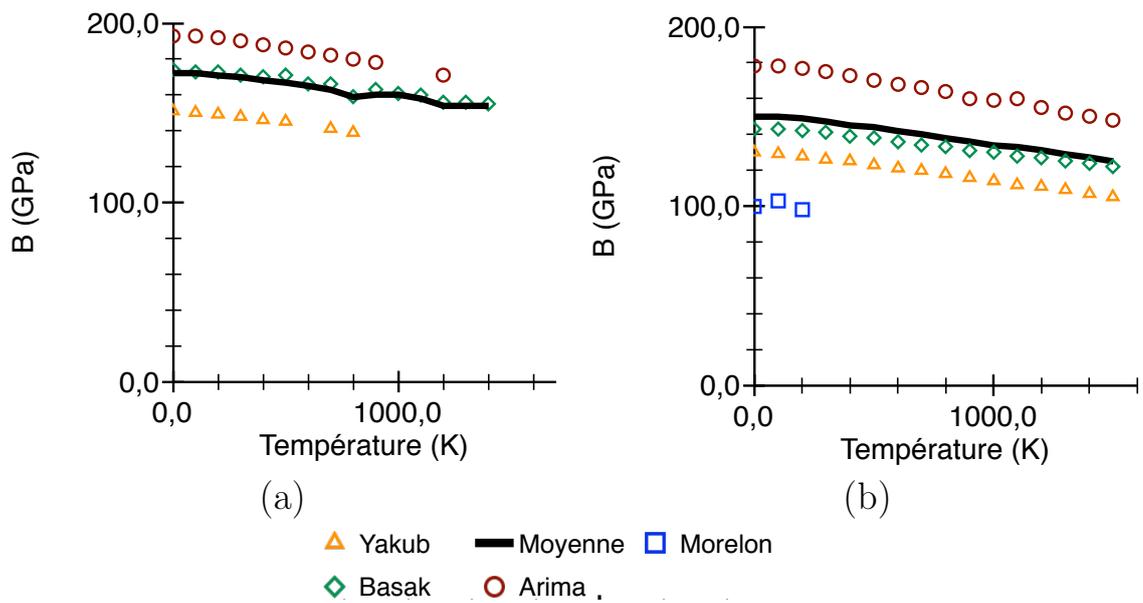


FIGURE 4.7 – Constante élastique  $C_{11}$  de quelques polymorphes de l' $\text{UO}_2$  : a)  $Pbcn$ , b)  $P4_2/mnm$ . Les quatre potentiels utilisés sont représentés. Les points manquants correspondent à des températures pour lesquelles les optimisations de structure nécessaires n'ont pas donné de résultat satisfaisant.

empiriques. La plupart des potentiels donnent des modules élastiques proches, l'exception principale étant le potentiel de Morelon qui décrit un matériau beaucoup moins rigide qu'il n'est en réalité. Cependant, si l'on fait abstraction de la valeur absolue à 300 K, tous les potentiels décrivent des évolutions en température très similaires. Les modules élastiques obtenus en extrapolant les valeurs expérimentales de référence avec les courbes d'évolution moyenne des potentiels empiriques ne dépendent donc pas d'effets de potentiels. On peut en déduire donc une description précise de l'évolution des propriétés élastiques du matériau dans les limites de validité de l'approximation harmonique.

En particulier, cela permet d'étudier les changements dans l'anisotropie de la réponse élastique, calculée d'après des considérations géométriques. En plus de la décroissance générale des modules élastiques avec la température, nous avons observé une conservation des directions rigides et des directions molles sur la plage de température considérée. Ces dernières sont même de moins en moins rigides comparées aux premières, ce qui s'illustre par une décroissance du coefficient d'anisotropie avec la température.

De plus, nous avons utilisé une méthode auto-cohérente pour calculer les propriétés élastiques moyennes d'un polycristal à partir des constantes élastiques d'un monocristal. Le module d'Young ainsi obtenu dévie de la courbe linéaire de référence lorsque la température augmente.

Enfin, nous avons calculé les constantes élastiques de certains des polymorphes du dioxyde d'Uranium décrits précédemment. Une estimation des constantes élastiques de ces structures peuvent permettre une meilleure modélisation des phénomènes impliquant la nucléation de phases ayant ces structures cristallines. Il faut cependant noter qu'il n'y a aucune donnée permettant de confirmer ou d'infirmer par ailleurs les résultats concernant les différentes structures autres que  $Fm\bar{3}m$ .

**Principaux résultats :**

- Nos calculs en température ont montré que les constantes élastiques varient sensiblement en fonction du potentiel utilisé.
- Cependant, tous les potentiels décrivent une variation similaire, ce qui nous a conduit à regrouper ces données en un comportement moyen.
- Nous avons aussi montré une augmentation de l'anisotropie du module d'Young d'un monocristal avec la température, pour tous les potentiels.
- Nos calculs du module d'Young effectif d'un polycristal ont montré une déviation sensible par rapport aux recommandations de MATPRO.



# Chapitre 5

## Fracture

La fracture est évidemment un mécanisme primordial de déformation du combustible nucléaire. La fissuration arrive très rapidement lors de l'utilisation du combustible en réacteur, la loi (1.2) montrant la présence de contraintes de tension très importantes sur les bords des pastilles pour une différence de température entre le cœur et le bord de quelques centaines de kelvins. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons aux mécanismes mis en jeu lors de la fracture transgranulaire dans le dioxyde d'uranium, ce qui correspond aux domaines à basse température dans la carte des modes de déformation (fig. 1.4). Par convention, les contraintes sont négatives lorsqu'il s'agit d'une tension, et positives lorsqu'il s'agit d'une compression.

## 5.1 Méthode de simulation

Les systèmes simulés sont des boîtes de dioxyde d'uranium parfait. Dans chaque boîte, une partie du cristal est retirée pour former une entaille, qui va servir de fissure pré-existante (fig.5.1), l'objectif étant d'observer le comportement du matériau au voisinage immédiat du front de fissure. Cette configuration impose des précautions particulières lors de la création des configurations. En effet, à cause de la nature ionique du matériau, les surfaces dans certains plans cristallins sont polarisées localement, ce qui induit des instabilités si l'on crée une surface libre dans l'un de ces plans. De plus, lors de la création de l'entaille, les atomes de surface sont très loin de l'équilibre, ce qui impose un contrôle important de la relaxation pour éviter d'avoir une amorphisation à la surface. En particulier, le thermostat utilisé doit être très robuste et contraignant, pour fortement diminuer l'énergie cinétique de certains atomes. Pour cette raison, on utilise un barostat et un thermostat de Berendsen à pression nulle, avec un faible temps caractéristique. Une fois la relaxation faite, on peut faire la simulation proprement dite en utilisant une méthode plus physique, dans ce cas un thermostat de Nosé-Hoover.

Pour pouvoir utiliser les conditions aux limites périodiques aux bords de boîte, l'entaille est en fait placée au centre de la boîte (fig. 5.1). Nous avons regardé la propagation de fissures initialement dans les plans  $\{100\}$  et  $\{110\}$ , nous avons donc deux types de boîtes dans lesquelles les cristaux sont dans deux orientations différentes.

Les simulations proprement dites sont des tests de tension uniaxiale, dans une direction  $\mathbf{n}$  normale au plan dans lequel la fissure doit se propager. La procédure appliquée est celle décrite précédemment en 2.4.5. Chaque boîte de simulation est déformée régulièrement toutes les  $\Delta t$  picosecondes en appliquant un facteur  $1 + \varepsilon$  au vecteur de la boîte colinéaire avec  $\mathbf{n}$ . Ces deux paramètres (intervalle de temps et déformation élémentaire) fixent le taux de déformation, qui ne varie pas au cours d'une simulation. Différents couples de paramètres ont été testés, pour un

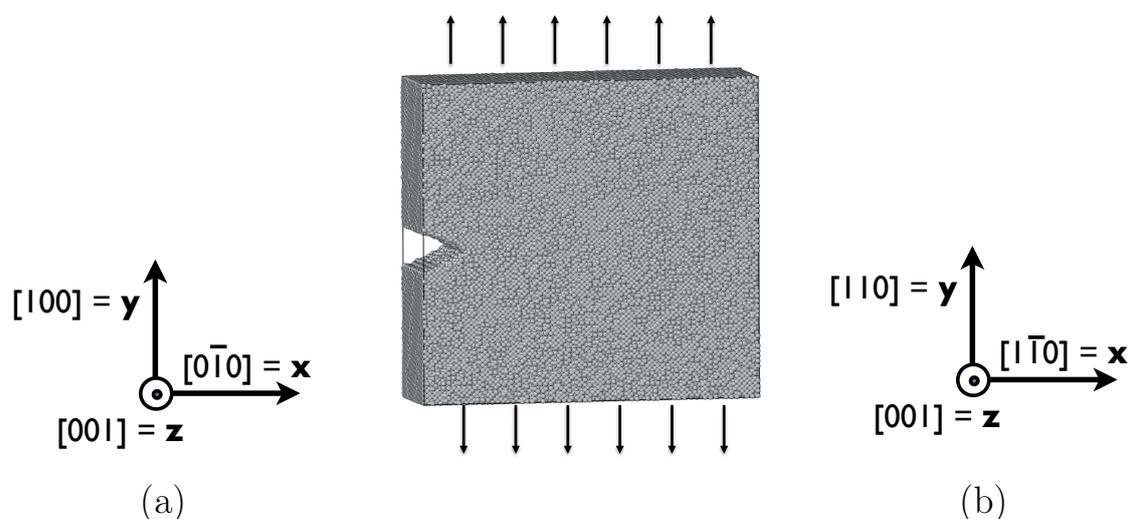


FIGURE 5.1 – Boîte de simulation pour la rupture, montrant l’entaille initiale. La figure représente la moitié droite de la configuration complète, qui possède initialement un plan de symétrie au milieu de l’entaille. Les repères indiqués correspondent à la propagation initiale de la fissure a) dans le plan (100), b) dans le plan (110). Les flèches matérialisent la direction de la tension uniaxiale appliquée, qui correspond dans tous les cas à l’axe  $y$ .

taux de déformation entre  $10^6$  et  $10^{10} \text{ s}^{-1}$  sans que l’on n’observe d’effet notable. En pratique, des tests préliminaires ont montré que ces facteurs avaient peu d’importance sur les phénomènes observés. Les valeurs retenues pour les simulations qui seront présentées sont  $\Delta t = 10 \text{ ps}$  et  $\varepsilon = 0,001$ , ce qui correspond à un taux de déformation  $\dot{\varepsilon} = 10^8 \text{ s}^{-1}$ .

De même, des tests ont été faits pour différentes tailles de boîtes de simulation. Là encore, il est impossible de faire une étude poussée des effets de taille, principalement à cause des limites de temps de calcul, de l’accessibilité aux calculateurs centraux, et de temps de post-traitement. Cependant, au cours des simulations présentées plus loin, il a été vérifié *a posteriori* qu’aucun effet de taille évident n’était visible, et seuls ont été considérés les débuts des simulations, tant que le phénomène observé était raisonnablement loin des bords de la boîte. En particulier, il a été vérifié que les conditions de simulation ne causaient pas d’ondes de compression traversant le matériau et perturbant potentiellement le comportement du système.

## 5.2 Plan {100}

Au fur et à mesure du chargement, on note une évolution en trois phases : un régime initial élastique ou viscoplastique, l'initiation de la propagation et la propagation proprement dite.

### 5.2.1 Régime initial

Dans un premier temps, la réponse du matériau est linéaire, ce qui correspond à une déformation élastique du cristal. Conformément à ce qui avait été calculé sur les constantes élastiques (chap. 4), on note une diminution progressive des modules élastiques avec la température. Cette évolution est clairement visible sur les courbes contrainte-déformation (fig. 5.2). De plus, à 300 K, le régime linéaire initial se prolonge jusqu'à une déformation d'environ 0,08. Il est de moins en moins important quand la température augmente, et disparaît presque complètement à 1 500 K. À cette température, on observe un comportement plutôt viscoplastique, qui se distingue par une courbure de la courbe contrainte-déformation, à la place d'une relation parfaitement linéaire.

Dans cette première phase, on observe une localisation des contraintes dans des branches en amont de l'entaille initiale, de part et d'autre du plan de propagation (fig. 5.3). La contrainte la plus importante est sans surprise la composante  $\sigma_{yy}$ , qui correspond à la direction de tension. Comme les vecteurs de la boîte perpendiculaires à cette direction ne changent pas, la tendance du matériau à se contracter dans les directions transverses se traduit par des contraintes  $\sigma_{xx}$  et  $\sigma_{zz}$  non nulles, mais beaucoup plus faibles. Le seul terme de cisaillement non négligeable est  $\sigma_{xy}$ , les autres fluctuant autour de zéro sans augmentation notable en pointe de fissure. Ces composantes se concentrent dans des lobes autour de la pointe de fissure. L'un est dans le prolongement de la fissure, autour du plan de propagation, et correspond à une zone de contraintes de tension élevées. Les deux autres sont de part et d'autre du plan de propagation, et concentrent les contraintes de cisaillement.

### 5.2.2 Initiation

On observe autour d'une déformation de 0,08 un changement de structure localisé dans ces zones de contraintes élevées, avec l'apparition d'une phase secondaire *Pbcn*. Ce changement correspond à un épaulement sur la courbe contraintes-déformations, la réorganisation permettant de dissiper une partie des contraintes.

Ce régime dure jusqu'à la rupture macroscopique du matériau, visible par l'extrémum de la contrainte. La contrainte à ce point de rupture est de l'ordre de -18 GPa à 300 K, mais son amplitude décroît de manière importante avec la température, pour atteindre -14 GPa à 1 500 K. Sur le même intervalle, la déformation

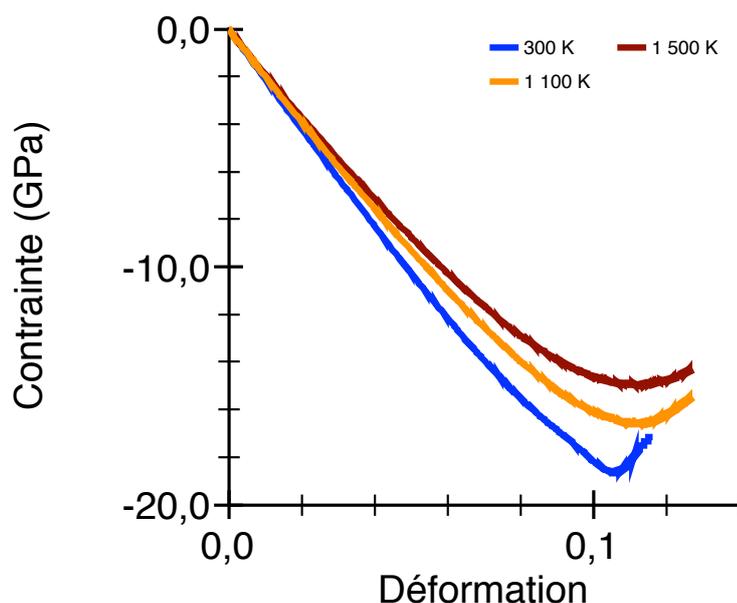


FIGURE 5.2 – Courbes contrainte-déformation à différentes températures lors du chargement d’une fissure dans un plan {100} dans un cristal de dioxyde d’uranium sans défaut. La contrainte représentée est la tension dans la direction de la déformation uniaxiale  $\sigma_{yy}$ . On note une baisse de la contrainte critique avec l’augmentation de la température, ainsi qu’une baisse du module élastique. De plus, le régime linéaire présent à 300 K a presque complètement disparu à 1 500 K. La nucléation de la phase secondaire est visible par un épaulement autour de 0,08, particulièrement à 300 K.

à la rupture croît légèrement. Le caractère non-linéaire du régime initial rend difficile l’identification de l’épaulement sur la courbe contrainte-déformations à haute température. Malgré cela, toutes les températures testées ont montré l’apparition d’une phase secondaire *Pbcn*.

### 5.2.3 Propagation

La phase secondaire croît en deux branches dirigées approximativement à  $45^\circ$  de part et d’autre du plan de propagation de la fissure. Les parties du cristal ayant subi un changement de structure sont identifiables par leur densité d’énergie interne, qui est relativement homogène dans la phase principale, et plus élevée dans la phase secondaire (fig. 5.4). Des sous-branches apparaissent ensuite, d’abord dans une direction perpendiculaire à la direction de sollicitation, puis parallèlement aux deux premières branches. Les phases secondaires forment alors un réseau de bran-

chements en amont du front de fissure. Les branches sont reliées par des intersections dans lesquels la structure cristalline est beaucoup moins ordonnée. Ce réseau permet visiblement une relaxation des contraintes locales importantes, puisque la contrainte locale  $\sigma_{yy}$  en pointe de fissure est très inférieure à la contrainte moyenne dans la zone située devant ce réseau (fig. 5.5).

Les nœuds entre les branches des phases secondaires sont cependant les points de faiblesse du cristal, et on observe progressivement à ces endroits des ruptures de liaisons atomiques. Ces ruptures finissent par former une surface libre, permettant une diminution des contraintes locales. Lors de cette relaxation, une partie des branches des phases secondaires proches de la sous-fissure disparaissent entièrement, le cristal retrouvant rapidement sa structure stable  $Fm\bar{3}m$ . Finalement, la phase secondaire ne subsiste plus que dans les branches reliant les sous-fissures qui se sont ouvertes, les autres branches ne laissant que quelques défauts ponctuels résiduels.

Le réseau finit alors en une série de sous-fissures disposées en marches en amont de la fissure principale, et reliées entre elles par les branches restantes des phases secondaires. Finalement, ces sous-fissures s'ouvrent progressivement et tendent à se rejoindre.

Les simulations à plus hautes températures (1 100 et 1 500 K) ont montré exactement les mêmes phénomènes. Ces simulations étant relativement lourdes et demandant un temps simulé long (de l'ordre de la demie nanoseconde), il était irréalisable de faire une étude poussée de l'influence du taux de déformation sur ces mécanismes. De plus, plus le temps de simulation est long, plus la fissure a le temps de se propager vers ses images causées par les conditions aux limites périodiques. Il faudrait donc accroître considérablement la taille des boîtes de simulation pour obtenir des résultats exploitables aux longs temps de simulation. Pour cette raison, des simulations de contrôle ont été faites, dans lesquelles les configurations initiales étaient les boîtes avec entailles déformées jusqu'à l'apparition de la phase secondaire. Ces configurations ont ensuite été déformées d'un pour-cent, puis relaxées à température fixée et à volume constant, sans autre déformation. Les mêmes caractéristiques ont été retrouvées, point par point. Le réseau des phases secondaires avait le même aspect et le même comportement dans toutes les simulations qui ont été faites.

Il faut noter que ces phénomènes sont transitoires, et que le système est très loin de l'équilibre, une fois le point de rupture passé. La contrainte atomique dont il est question ici n'a donc rien à voir avec la contrainte telle qu'on peut la mesurer de manière macroscopique lors d'une expérience. En effet, à ces échelles de temps, le système peut relaxer ses contraintes de manière beaucoup plus efficace. Pour cette raison, les résultats de ces simulations sont la description des phénomènes, plutôt que leur quantification, dont l'interprétation serait délicate.

Cela dit, le mode de propagation de fissure observé ici est remarquable par la présence d'une phase secondaire qui joue visiblement un rôle important. En effet, en faisant un écran entre le cristal et la pointe de fissure, elle permet d'abaisser significativement la contrainte de tension en pointe de fissure. Les phases secondaires jouent aussi un rôle dans la manière dont la fissure se propage, avec l'ouverture de sous-fissures au niveau des points faibles du réseau de phases secondaires.

Nous avons donc montré que la propagation d'une fissure dans le plan  $\{100\}$  met en jeu des mécanismes de transitions de phases locales. Ces transitions permettent d'abaisser la contrainte en pointe de fissure, et causent un mode de propagation par coalescence de sous-fissures qui se forment dans les phases secondaires. Nous n'avons pas observé de variation qualitative de ces phénomènes due à la température, cependant celle-ci cause une baisse sensible de la contrainte de rupture et de la déformation associée. Il est intéressant de remarquer que les contraintes en pointe de fissure au moment de la formation de la phase secondaire sont tout à fait comparables aux pressions de transition calculées de manière statique et dynamique lors de l'étude des transitions structurales (chap. 3).

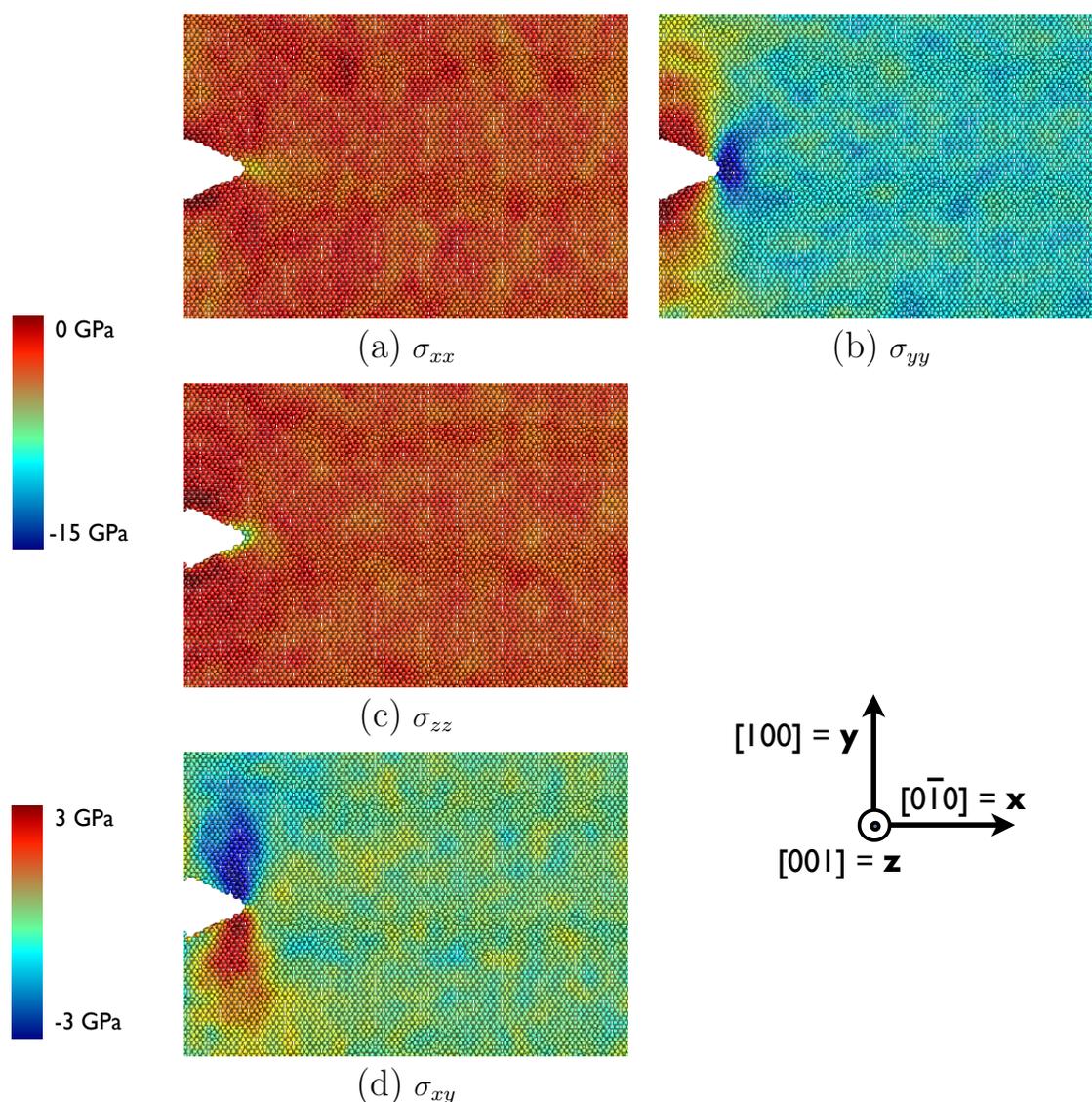


FIGURE 5.3 – Etat de contrainte lors de l’initiation de la propagation d’une fissure dans un plan  $\{100\}$  du dioxyde d’uranium. Représentation de la localisation des contraintes : a) terme  $\sigma_{xx}$ , b) terme  $\sigma_{yy}$ , c) terme  $\sigma_{zz}$ , d) terme  $\sigma_{xy}$ . La tension uniaxiale est appliquée à la boîte de simulation le long de l’axe **y** (axe cristallographique  $[100]$ ). Les contraintes de cisaillement non représentées fluctuent autour de zéro. Les contraintes les plus importantes en pointe de fissure sont clairement  $\sigma_{yy}$  et  $\sigma_{xy}$ . Les échelles sont différentes pour les contraintes de tension et pour les contraintes de cisaillement.

Ces images ont été prises à 300 K, pour une déformation de 0,07, ce qui correspond à l’état du système juste avant la nucléation de la phase secondaire (fig. 5.2).

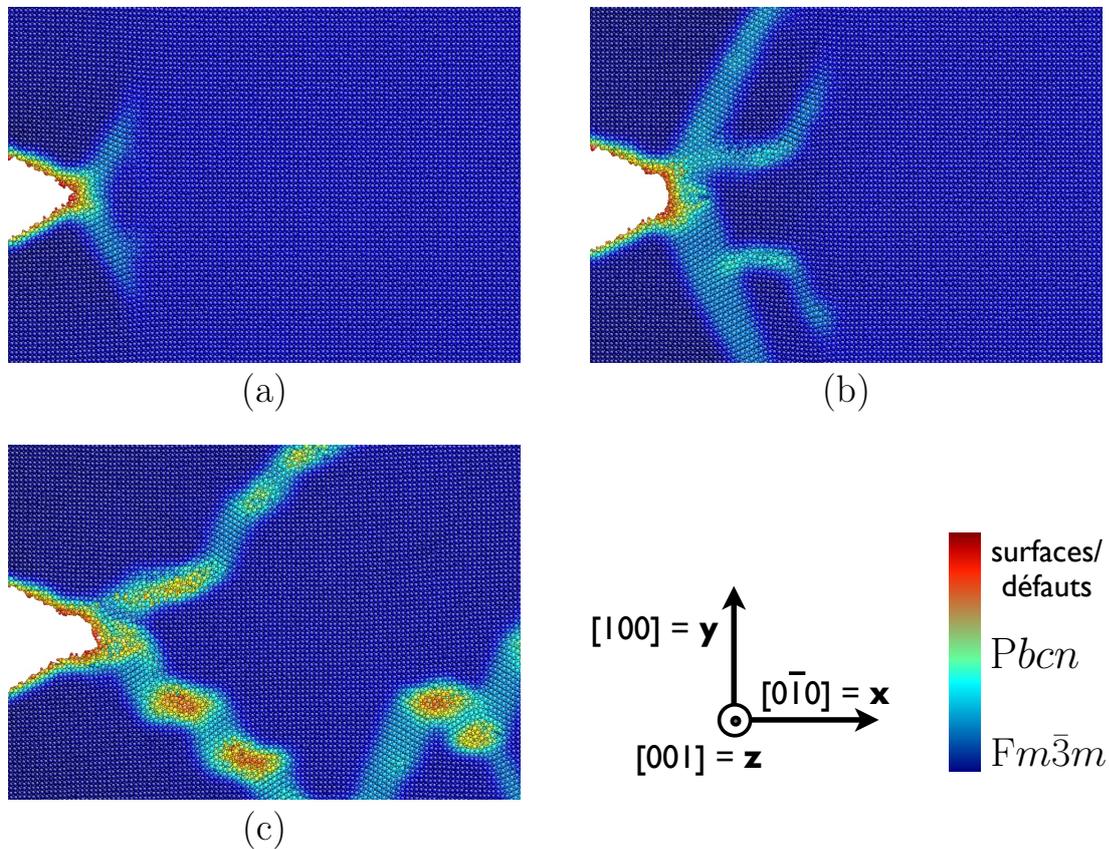


FIGURE 5.4 – Images de la pointe de fissure lors de la propagation dans un plan  $\{100\}$ . Les atomes sont colorés en fonction de leur énergie potentielle, la phase principale étant clairement visible en bleu foncé, par rapport à la phase secondaire en bleu clair. Les atomes de surfaces sont visibles en jaune et rouge. Les images successives correspondent aux principales étapes de cette propagation : a) branches de la phase secondaire juste après leur nucléation, b) sous-branches et rupture de liaisons dans ce qui va devenir une sous-fissure, c) résorption des premières branches, et ouverture des sous-fissures en cascade, reliées par les phases secondaires. Il s'écoule une demie nanoseconde de temps simulé entre la première et la dernière image.

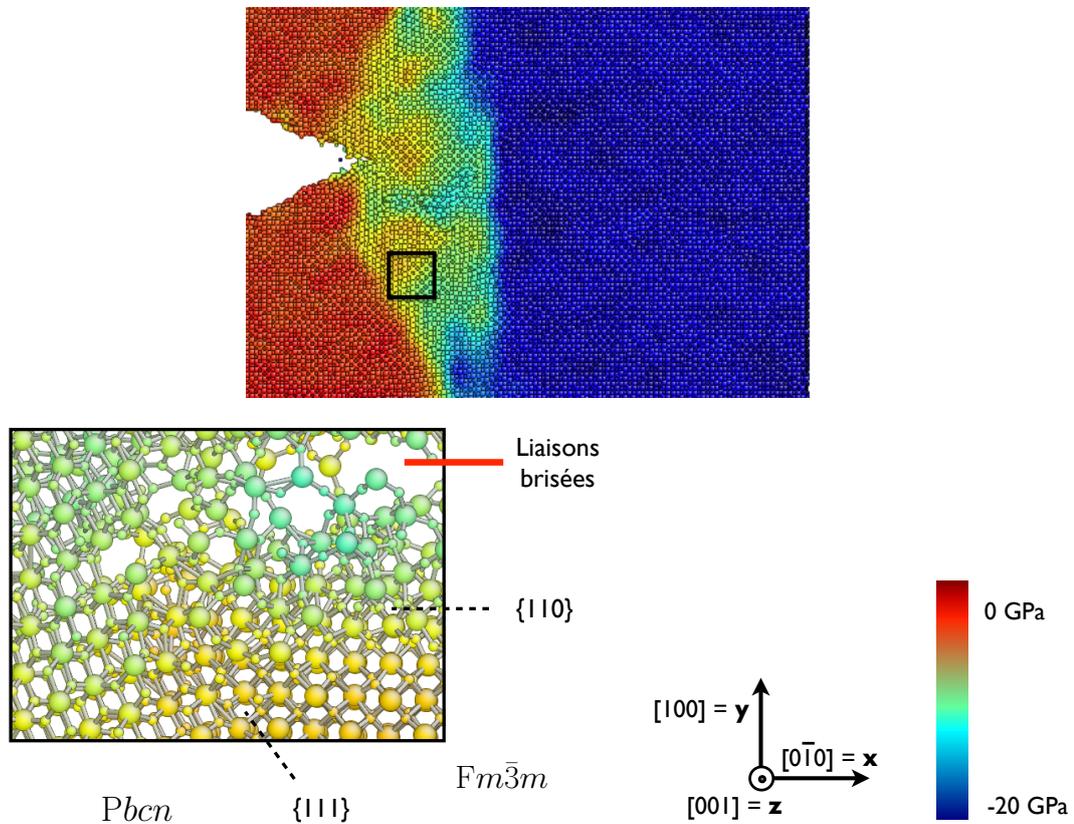


FIGURE 5.5 – Contraintes locales à la pointe de fissure lors de la propagation dans un plan  $\{100\}$ . Les atomes sont colorés en fonction de leur contrainte locale, le bleu indiquant des contraintes importantes, et le rouge des contraintes faibles. Trois domaines sont très clairement visibles : le réseau des branches des phases secondaires, en vert-jaune, la phase principale en amont du réseau en bleu foncé, et la phase principale protégée par le réseau, en rouge. La contrainte locale en pointe de fissure est deux fois plus faible que dans le cristal en amont. Le détail montre l'endroit où la phase principale, la phase secondaire et la sous-fissure en train de s'ouvrir se rejoignent. On y distingue très clairement les liaisons brisées, ainsi que la différences entre les structures cristallines des deux phases. Les plans indiqués sont ceux de la structure  $Fm\bar{3}m$ .

Ces images correspondent à une déformation de 0,1 à 300 K.

### 5.3 Plan {110}

De manière similaire à l'autre plan de propagation, on retrouve ici une évolution en trois phases, cependant des détails différents. Au début du chargement, on observe une distribution des contraintes similaire au cas précédent (fig. 5.6). On retrouve donc le lobe en tension à la pointe de fissure, et les lobes  $\sigma_{xy}$  de signes opposés de part et d'autre, les autres composantes fluctuant autour de zéro. Cependant, les différences apparaissent à la nucléation de la phase secondaire. En effet, dans ce cas, la structure est  $P4_2/mnm$  au lieu de  $Pbcn$ , et au lieu de se développer de manière symétrique, la nucléation se fait en-dehors du plan de propagation, dans un domaine où coexistent les contraintes de tension et les contraintes de cisaillement (fig. 5.7). Cette branche croît dans un premier temps dans une direction  $\langle 111 \rangle$ , en s'éloignant du plan de propagation initial, du côté où elle est apparue.

Dans un second temps, elle prend une forme allongée, l'avant étant formé par l'intersection d'un plan {111} et d'un plan {110}. La concentration de contraintes au niveau de ces plans est complexe (fig. 5.8). On retrouve les principales composantes dont il était question lors de l'initiation, mais leur répartition dans l'espace est différente. Le long du plan {111}, on retrouve principalement les tensions  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$  et  $\sigma_{zz}$ , ainsi qu'un cisaillement  $\sigma_{xy}$  positif. Le plan {110} est quant à lui principalement caractérisé par une composante  $\sigma_{xx}$  positive, et un terme  $\sigma_{xy}$  positif. Ces conditions de contraintes causent l'extension de la phase secondaire simultanément dans les directions perpendiculaires à ces deux plans, résultant en une propagation effective de l'interface entre les deux phases dans une direction intermédiaire  $\langle 112 \rangle$ .

L'intérieur de la phase secondaire est caractérisé par une tension homogène  $\sigma_{zz}$ , et un cisaillement  $\sigma_{xy}$  dans sa partie arrière. Après le début de la propagation de son interface avant, on observe la rupture de liaisons atomiques sans sa partie arrière. Le résultat est une progression oblique du front de fissure, dans la suite de la propagation de la phase secondaire. Il est notable que — contrairement au cas de la phase intermédiaire  $Pbcn$  dans le cas de la propagation dans {100} — la rupture de liaisons se fait à la suite de la phase secondaire, et non à l'intérieur. Par ailleurs, ces ruptures se font progressivement, il n'y a donc pas d'ouverture de sous-fissures en amont de la fissure principale. Comme dans le cas de la phase secondaire  $Pbcn$  lors de la propagation dans le plan {100}, la densité d'énergie est un bon moyen de visualiser précisément la progression de la phase secondaire (fig. 5.9).

Contrairement au cas de la fissure initialement dans un plan {100}, les simulations à 1 500 K dans le plan {110} ont montré un comportement qualitativement différent des basses températures. En effet, à cette température, la phase secondaire n'a pas été observée. À la place, la fissure progresse par rupture de liaisons atomiques (fig. 5.10). Dans un premier temps, cette propagation se fait dans le

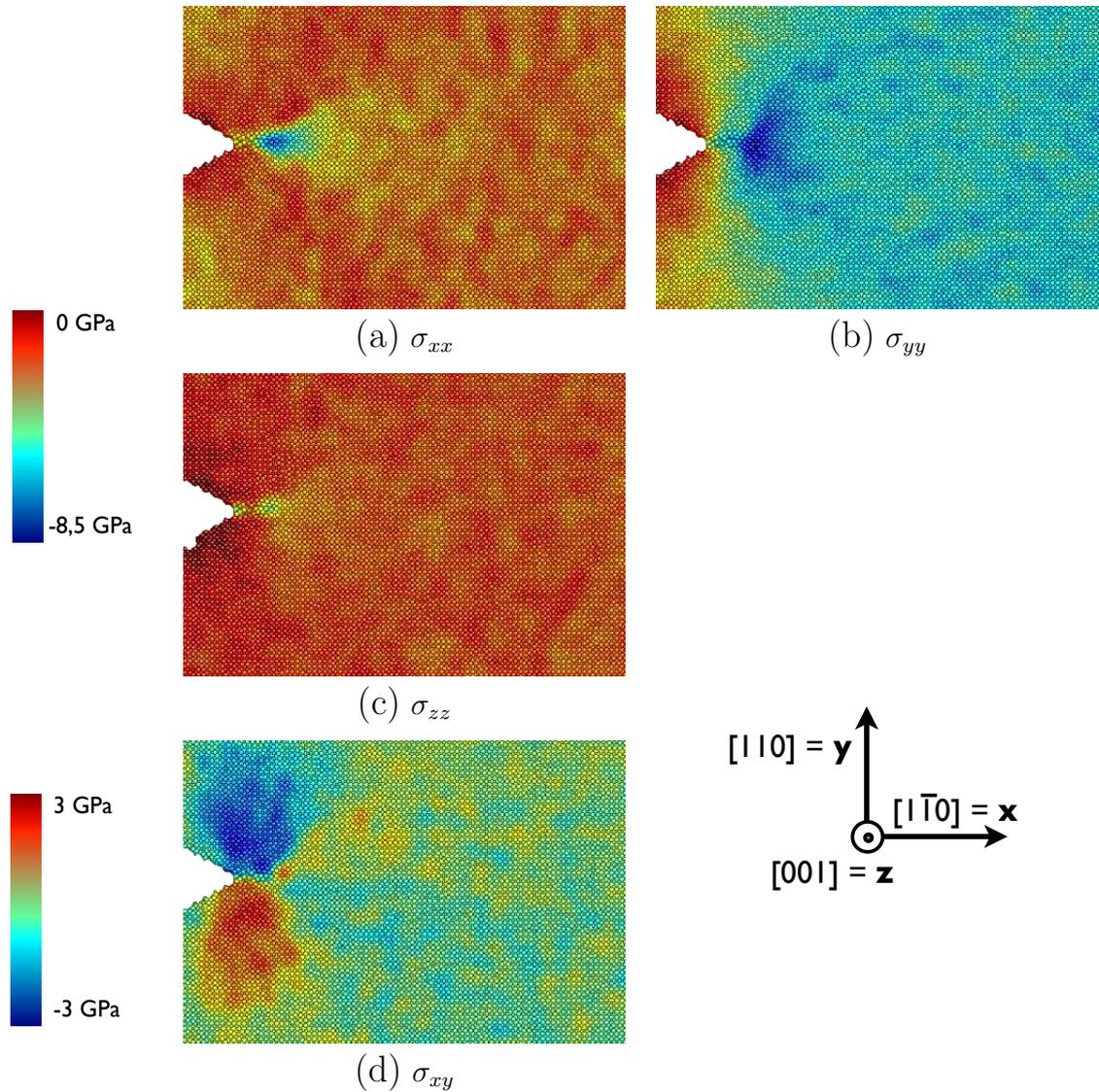


FIGURE 5.6 – Etat de contrainte lors de l’initiation de la propagation d’une fissure dans un plan  $\{110\}$  du dioxyde d’uranium. Représentation de la localisation des contraintes : a) terme  $\sigma_{xx}$ , b) terme  $\sigma_{yy}$ , c) terme  $\sigma_{zz}$ , d) terme  $\sigma_{xy}$ . Pour a), b) et c), les couleurs indiquent la contrainte locale : l’échelle va du rouge/orangé pour les contraintes nulles au bleu pour les contraintes importantes. Pour d), les zones dans lesquelles le terme de cisaillement est positif sont en bleu, celles dans lesquelles il est négatif en rouge. La tension uniaxiale est appliquée à la boîte de simulation le long de l’axe  $\mathbf{y}$  (axe cristallographique  $[110]$ ).

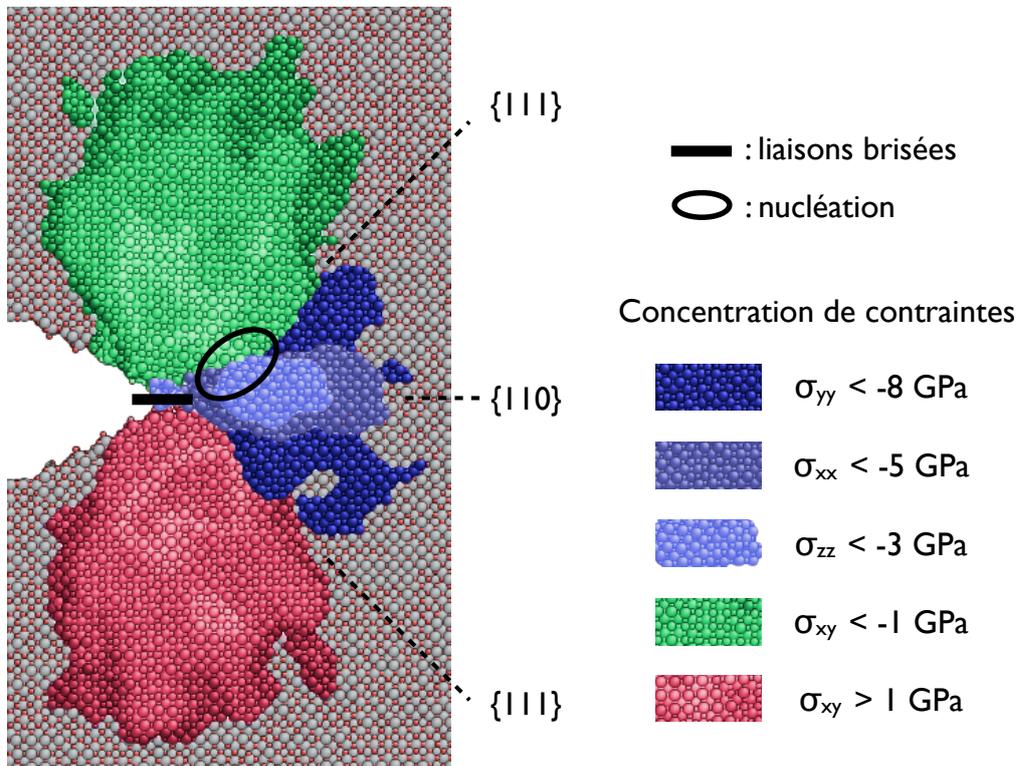


FIGURE 5.7 – Représentation schématique de la concentration de contraintes en amont du front d'une fissure se propageant dans un plan  $\{110\}$ , juste avant la nucléation de la phase secondaire  $P4_2/mnm$ . Les zones de couleur indiquent les régions de forte concentration de contraintes. Tout le cristal est encore dans la structure  $Fm\bar{3}m$ , et la nucléation de la phase secondaire se fait à la limite du lobe  $\sigma_{xy}$  positif et de celui dans lesquelles les tensions sont les plus importantes. Au moment de la nucléation, la fissure a avancé de quelques plans atomiques dans sa direction de propagation initiale.

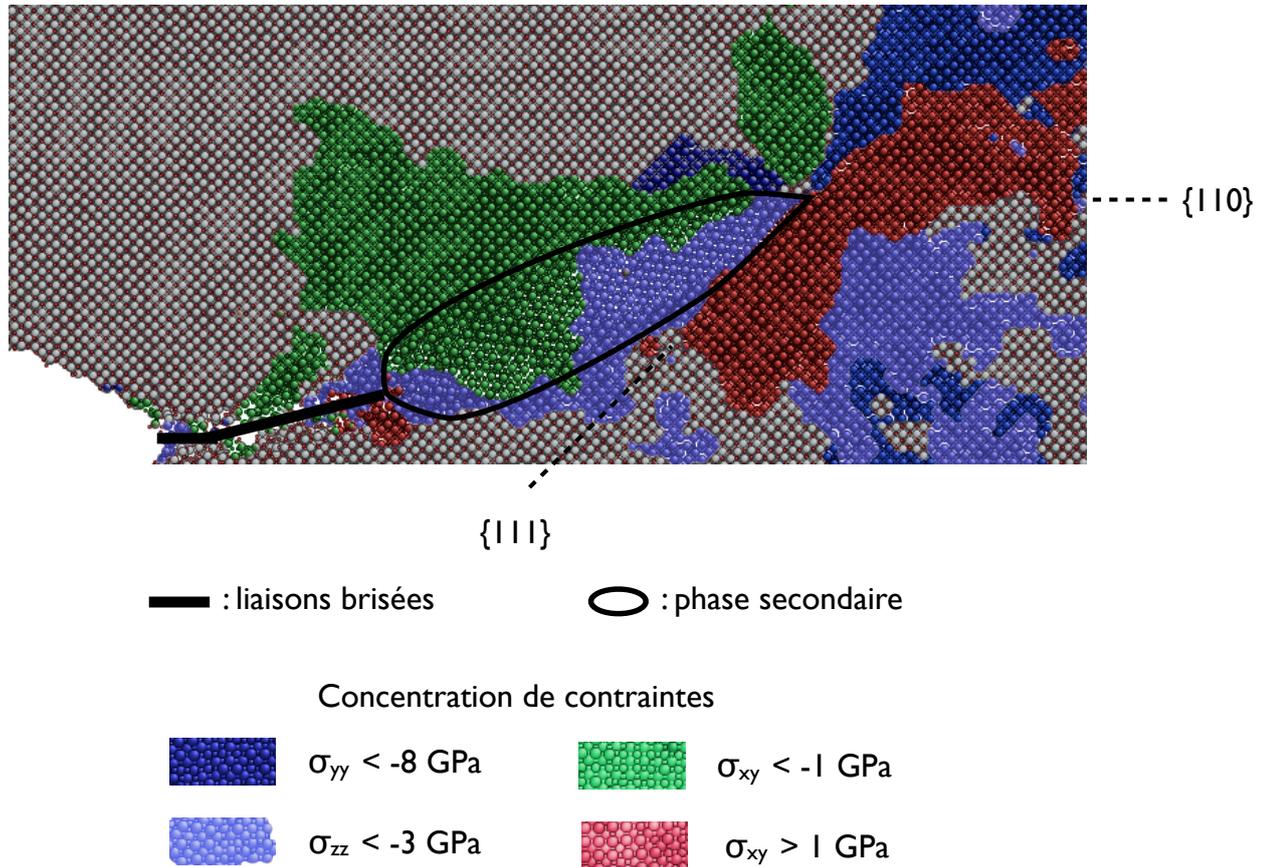


FIGURE 5.8 – Représentation de la propagation de la phase secondaire  $P4_2/mnm$  lors de la propagation d'une fissure initialement dans un plan  $\{110\}$ . Les zones de couleur indiquent les régions de forte concentration de contraintes. La fissure dévie du plan de propagation initial pour suivre la phase secondaire.

plan  $\{110\}$ , mais le front de fissure finit par dévier et se propager dans un plan  $\{112\}$  comme à plus basse température, malgré l'absence de phase secondaire.

## 5.4 Synthèse

Les simulations de propagation de fissure dans des plans  $\{100\}$  et  $\{110\}$  ont montré quelques similitudes. En effet, dans les deux cas nous avons observé la nucléation de phases secondaires dans lesquelles la structure cristalline changeait pour devenir respectivement  $Pbcn$  et  $P4_2/mnm$ . Cependant, ces deux plans présentaient aussi des différences notables. Par exemple, dans le cas du plan  $\{100\}$ , les contraintes sont concentrées en deux branches en amont du front de fissure, dans lesquelles a lieu la transformation de phase. C'est dans la phase secondaire que s'ouvrent ensuite des sous-fissures, en amont de la fissure principale. La fissure progresse ensuite par coalescence de ces sous-fissures, qui tendent à se rejoindre en s'ouvrant.

*A contrario*, dans le cas du plan  $\{110\}$ , la concentration initiale de contraintes cause l'apparition d'une phase secondaire  $Pbcn$ , et cette phase croît dans une seule direction. La fissure principale suit cette phase secondaire, en progressant de manière continue sans coalescence.

Si les conditions de contraintes locales sont complexes en amont des fissures, au moment de la nucléation des phases secondaires, il est notable que la composante majeure du tenseur des contraintes correspond aux axes de déformation majeurs déterminés lors de l'étude des transitions de phase du chapitre 3. En effet, une tension dans une direction  $\langle 100 \rangle$  a conduit à la nucléation d'une phase  $Pbcn$  (plan  $\{100\}$ ), et une tension dans une direction  $\langle 110 \rangle$  à une phase  $P4_2/mnm$  (plan  $\{110\}$ ). La complexité du champ de contraintes empêche cependant la comparaison directe avec les résultats des calculs dynamiques sur les transitions de phase.

On peut aussi noter que dans aucun des cas testés la fissure n'a pas progressé dans le plan initial, mais a plutôt dévié dans une direction oblique, soit par « marches » (plan  $\{100\}$ ), soit en ligne droite (plan  $\{110\}$ ).

Ces résultats ont été confortés par la publication récente d'une étude similaire [28], dans laquelle les plans de propagation initiaux étudiés sont  $\{111\}$  et  $\{110\}$ . Les phases secondaires ont été observées dans les deux cas, avec une structure  $Pbcn$  pour le plan  $\{111\}$  et  $P4_2/mnm$  pour le plan  $\{110\}$ . Cependant, aucune propagation n'avait été vue dans ce dernier plan, la phase secondaire remplissant progressivement la boîte de simulation. Cette étude a utilisé le potentiel de Basak dont il a été montré au chapitre 3 qu'il avait tendance à sous-estimer la pression de transition, ainsi que la différence d'énergie entre les différentes structures à un volume donné. Ces caractéristiques peuvent expliquer la différence avec les résul-

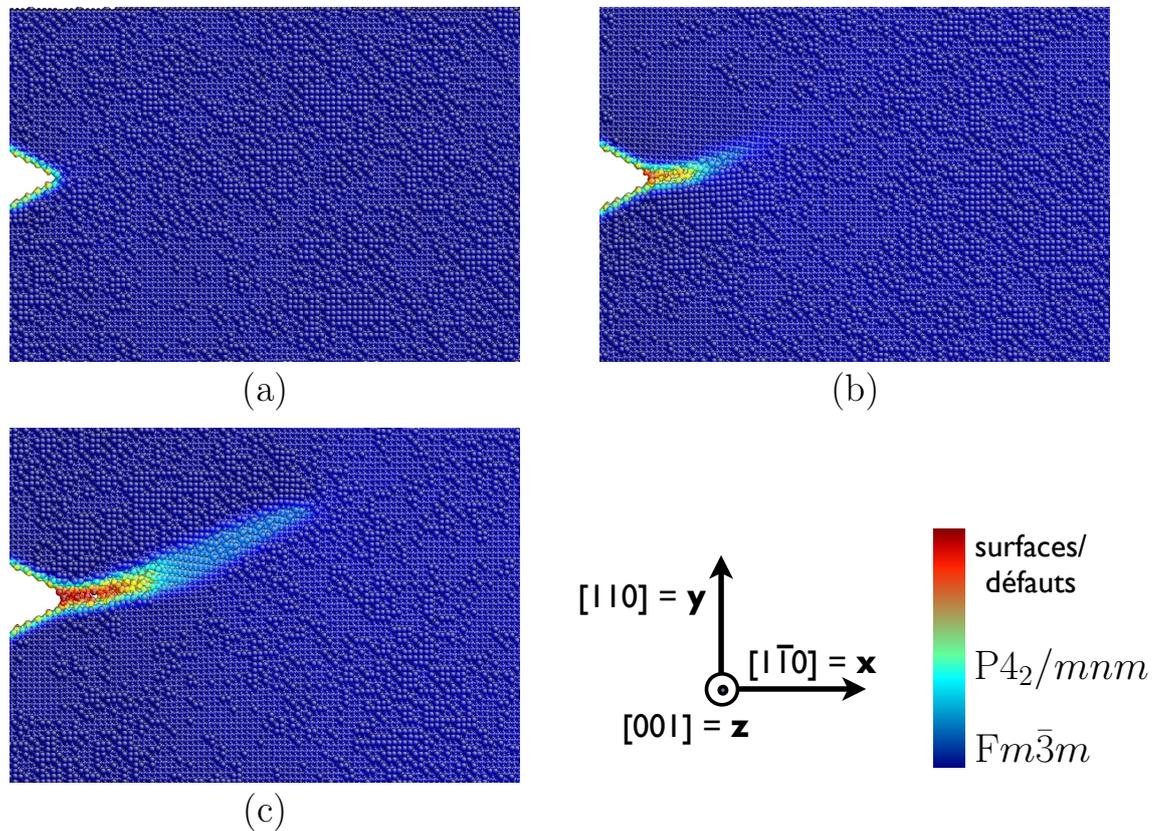


FIGURE 5.9 – Propagation de fissure à 300 K. Le plan initial de propagation est un plan  $\{110\}$ . Les images montrent les principales étapes de la propagation : a) état initial du front de fissure, b) nucléation de la phase secondaire  $P4_2/mnm$ , c) progression de la phase secondaire et déviation de la fissure vers un plan  $\{112\}$ . Les atomes sont colorés en fonction de leur énergie potentielle, la phase principale étant clairement visible en bleu foncé, par rapport à la phase secondaire en bleu clair. Les atomes de surfaces sont visibles en jaune et rouge. Il s'est écoulé 0,3 ns de temps simulé entre la première et la dernière image. La fissure se propage par les ruptures de liaisons qui suivent la progression de la phase secondaire.

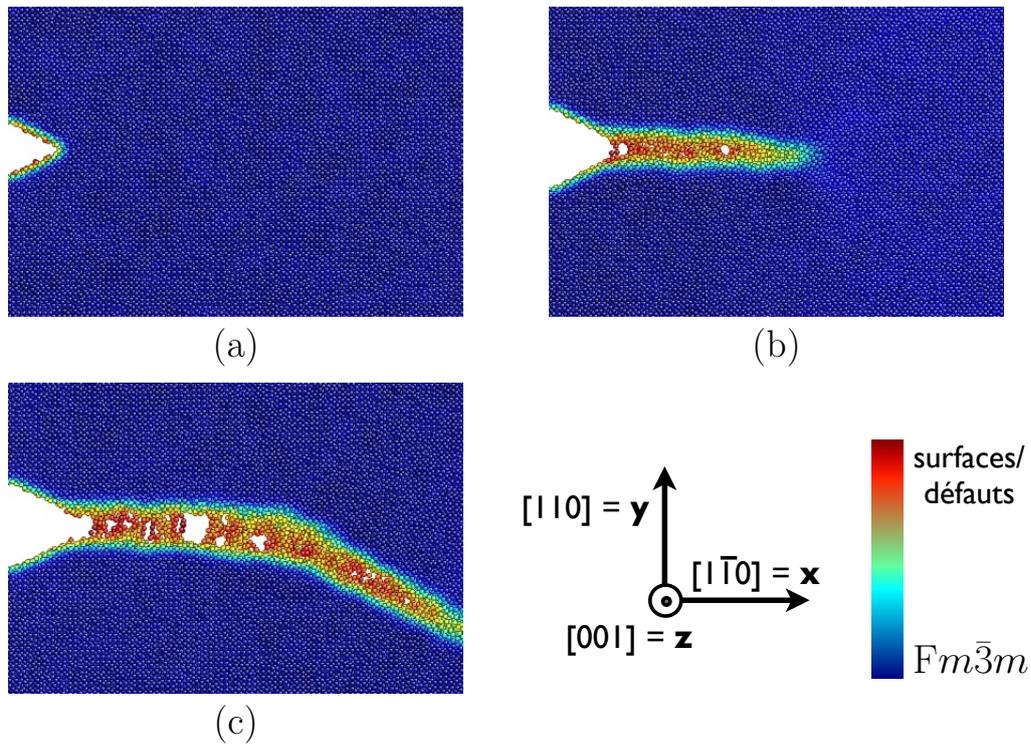


FIGURE 5.10 – Propagation de fissure à 1 500 K. Le plan initial de propagation est un plan  $\{110\}$ . Les images montrent les principales étapes de la propagation : a) état initial du front de fissure, b) propagation dans le plan  $\{110\}$ , c) déviation vers un plan  $\{112\}$ . Les atomes sont colorés en fonction de leur énergie potentielle, la phase principale étant clairement visible en bleu foncé. La phase secondaire est ici inexistante, et les atomes situés dans un défaut ou sur une surface sont visibles en jaune et en rouge.

Il s'est écoulé 0,4 ns de temps simulé entre la première et la dernière image.

tats présentés ici, puisque la structure  $P4_2/mnm$  est moins favorable par rapport à la structure stable  $Fm\bar{3}m$  dans le cas du potentiel de Morelon. Cela souligne l'importance de la validation et de la vérification continue des résultats issus des potentiels empiriques autant que possible. La difficulté dans le cas de la fracture est le caractère plus lourd des simulations de phénomènes qui nécessitent de grandes boîtes de simulation. Il est donc plus difficile de faire une étude utilisant en parallèle différents potentiels pour vérifier leurs prédictions que dans le cas des calculs statiques des chapitres 3 et 4. Les résultats des études comparatives tendent cependant à conforter le potentiel de Morelon, ce qui permet d'avoir une certaine confiance en ces résultats.

**Principaux résultats :**

- Nos simulations de propagation de fissure ont montré un comportement linéaire et une rupture brutale du matériau à basse température, et un comportement plutôt viscoplastique à 1 500 K.
- Dans le même domaine de température, nous avons observé une baisse de la contrainte critique de rupture.
- Nous avons aussi montré la présence de phases secondaires de structures cristallines différentes, et leur importance pour l'abaissement des contraintes locales en pointe de fissure.
- Conformément aux résultats du chapitre 3, la phase secondaire a une structure  $Pbcn$  ou  $P4_2/mnm$ , selon la direction de sollicitation.

## Chapitre 6

# Plasticité : propriétés des dislocations

Bien que les dislocations jouent un rôle primordial dans la déformation plastique des matériaux, leur étude dans le dioxyde d'uranium est très parcellaire. L'existence de boucles de dislocations formées par irradiation a été largement documentée par ailleurs [50, 54, 62]. Leur comportement dynamique a été étudié expérimentalement [51]. Cependant, très peu d'études théoriques ont été réalisées, et aucune simulation n'a été publiée avant 2010 [55] (voir 1.4.2). La connaissance des dislocations, de leur structure, et leur comportement dynamique est donc très parcellaire, et toutes les observations ne sont pas toujours en accord.

Ces calculs ont demandé un nombre important de simulations. Nous avons commencé par nous intéresser aux dislocations de vecteur de Burgers  $a/2\langle 110 \rangle$ , ce qui correspond aux systèmes de glissement dont l'activité a été observée expérimentalement [8, 17, 23]. Les dislocations vis ont été laissées de côté provisoirement par manque de temps, de même que les dislocations  $a/\sqrt{2}\langle 111 \rangle$  dont la nucléation est observée sous irradiation, mais dont le glissement n'est pas documenté [50, 62]. Par la suite, comme il n'y a pas d'ambiguïté, le vecteur de Burgers est noté  $\langle 110 \rangle$  au lieu de  $a/2\langle 110 \rangle$ , pour ne pas surcharger les notations.

Nous présenterons dans un premier temps les calculs d'énergie de faute d'empilement, pour lesquelles il n'y a qu'une seule valeur de comparaison publiée [51]. Une dislocation peut se dissocier en deux dislocations partielles pour abaisser l'énergie interne de la configuration. Dans ce cas, les deux partielles sont séparées par une faute d'empilement plane. Le caractère favorable ou non de la dissociation dépend donc directement de la valeur de l'énergie de faute d'empilement correspondante. Cette relation permet d'utiliser les énergies de faute pour prédire une éventuelle dissociation et selon le cas calculer une estimation de la distance séparant les deux partielles à l'équilibre.

Ensuite, des simulations dynamiques ont été faites, dans le but de décrire les propriétés statiques des cœurs considérés, ainsi que la contrainte critique à partir de laquelle leur glissement est observé.

## 6.1 Fautes d'empilement dans le dioxyde d'uranium

### 6.1.1 Simulations

Les fautes d'empilement généralisées sont des défauts idéaux qui ont été introduits pour l'étude de la plasticité des cristaux [126]. Ils correspondent à un cristal infini que l'on aurait coupé en deux, et dont une moitié aurait été déplacée d'un vecteur de translation  $\mathbf{u}$  par rapport à l'autre (vecteur déplacement), créant ainsi une faute d'empilement dans la structure (fig. 6.1). L'énergie de faute  $\gamma(\mathbf{u})$  est

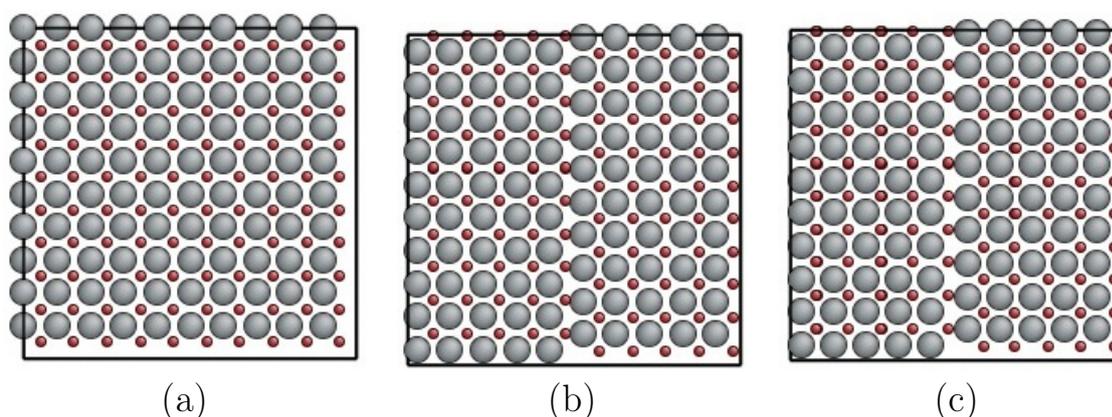


FIGURE 6.1 – Système simulé pour le calcul des surfaces de fautes d'empilement généralisées (surfaces  $\gamma$ ) : a) cristal parfait, b) faute d'empilement non relaxée, c) faute d'empilement relaxée.

évaluée en calculant la différence entre la configuration fautée et la configuration parfaite, qui est équivalente au cas où le vecteur de translation  $\mathbf{u}$  est un vecteur du réseau cristallin. L'ensemble de ces points forme une *surface*  $\gamma$ .

Cette surface contient des points singuliers particuliers. Les minima absolus correspondent aux translations  $\mathbf{u}$  qui laissent le cristal invariant, ils ont donc tous une énergie de faute nulle. Les minima locaux sont des configurations à l'équilibre métastable, et sont appelées *fautes d'empilement intrinsèques*. Les autres points singuliers sont soit des maxima, soit des points-cols et correspondent à des *fautes d'empilement instables*.

Les simulations permettant de calculer les surfaces  $\gamma$  sont très proches de cette démarche idéale, la principale différence étant due aux conditions aux limites périodiques. En effet, ces dernières sont indispensables dans le cas de l' $\text{UO}_2$ , pour éviter des effets de polarisation de surface dus au caractère ionique du matériau. Ainsi, lorsqu'on introduit une faute d'empilement  $\mathbf{u}$  au milieu de la boîte de simulation, on introduit implicitement une faute  $-\mathbf{u}$  aux bords de la boîte qui lui sont parallèles. Il faut donc en tenir compte lors du calcul de l'énergie  $\gamma(\mathbf{u})$ . De plus, la configuration ainsi est en général irréaliste, puisqu'elle peut créer des configurations très défavorables, par exemple en rapprochant deux atomes de même charge. Pour limiter cela, une relaxation est autorisée sous certaines contraintes. En effet, une relaxation complète, en autorisant n'importe quel mouvement des atomes, interdirait de calculer les énergies des configurations hors d'équilibre, le cristal ayant tendance à revenir dans sa configuration parfaite. Pour éviter cela, seuls des mouvements atomiques normaux au plan de la faute sont autorisés.

Les points particuliers des surfaces  $\gamma$  sont importants, car ils conditionnent la présence de dislocations dissociées dans le cristal. En effet, dans le cas d'une dissociation d'une dislocation en deux partielles, ces dernières sont reliées par une faute d'empilement. Le caractère favorable d'une telle configuration par rapport à une dislocation parfaite, ainsi que l'éventuelle distance de dissociation, dépend donc de l'énergie de la faute d'empilement correspondante.

Si une dislocation parfaite de vecteur de Burgers  $\mathbf{b}$  se dissocie en deux partielles de vecteurs de Burgers respectifs  $\mathbf{b}_1$  et  $\mathbf{b}_2$  séparés par une faute d'empilement d'énergie  $\gamma$ , on peut évaluer leur distance de dissociation par [127]

$$d = \frac{\mu \mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{b}_2}{2\pi K \gamma} . \quad (6.1)$$

Les facteurs intervenant dans cette équation sont le module de cisaillement  $\mu$ , ainsi qu'un facteur  $K$  dépendant de l'angle  $\theta$  entre  $\mathbf{b}$  et la ligne de dislocation

$$K = \cos^2 \theta + \frac{\sin^2 \theta}{1 - \nu} . \quad (6.2)$$

Dans le cas du dioxyde d'uranium, les dissociations possibles sont [51, 53, 128]

$$\frac{a}{2}[1\bar{1}0] \rightarrow \frac{a}{6}[1\bar{2}1] + \frac{a}{6}[2\bar{1}\bar{1}] \quad (6.3)$$

qui correspond à une faute  $a/6 \langle 112 \rangle$  dans le plan (111), et

$$\frac{a}{2}[1\bar{1}0] \rightarrow \frac{a}{4}[1\bar{1}0] + \frac{a}{4}[1\bar{1}0] \quad (6.4)$$

associée à une faute  $a/4 \langle 110 \rangle$  dans le plan (110).

### 6.1.2 Surfaces $\gamma$

Les surfaces d'énergie de faute d'empilement généralisées ont été calculées pour les trois plans de glissement connus de la structure  $Fm\bar{3}m$  :  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  et  $\{111\}$  (fig. 6.2). Ces surfaces correspondent qualitativement à celles d'un cristal cubique à faces centrées [129]. Dans chaque plan, le minimum d'énergie correspondant à la translation la plus courte est atteint pour un déplacement de  $a/2 \langle 110 \rangle$ , ce qui correspond au principal vecteur de Burgers observé expérimentalement (voir 1.4.2). Les valeurs des fautes d'empilement particulières sont de l'ordre du joule par mètre carré (table 6.1).

Ces valeurs sont plus faibles que celles précédemment publiées [51, 130] d'un facteur 3 à 8. Ces dernières avaient été obtenues avec un modèle coulombien simple

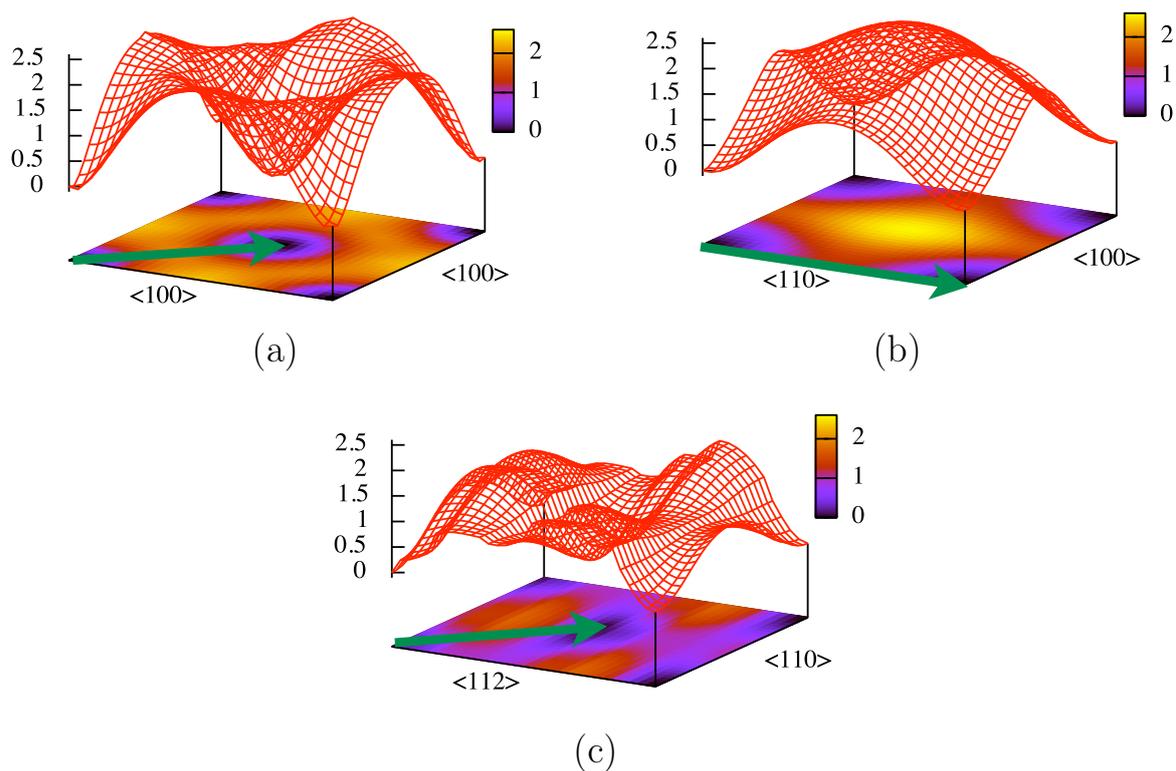


FIGURE 6.2 – Surfaces de faute d'empilement généralisées (surfaces  $\gamma$ ) pour le dioxyde d'uranium. Les trois plans de glissement sont : a)  $\{100\}$ , b)  $\{110\}$  et c)  $\{111\}$ . La flèche verte indique le vecteur de Burgers dans chacun des plans.

et un des modèles d'ions déformables de Catlow [19], en utilisant une méthode auparavant employée dans la fluorine [53, 131]. Aucune valeur expérimentale ou issue d'autres modèles n'a été publiée depuis. On peut supposer que la relaxation par dynamique moléculaire est plus efficace que la procédure de minimisation qui avait été utilisée alors.

Ces énergies permettent d'estimer la distance entre deux dislocations partielles dissociées. En effet, dans ce cas, une dislocation parfaite se transforme en deux partielles séparées par une faute d'empilement. Une faute trop défavorable énergiquement rend la dissociation impossible, et moins la faute est défavorable, plus la distance de dissociation est importante. Les distances obtenues à partir du potentiel de Morelon sont autour d'un ou de deux vecteurs de Burgers (respectivement dans le cas des dislocations  $\langle 110 \rangle\{110\}$  et  $\langle 110 \rangle\{111\}$ , voir table 6.2). Le premier résultat ne permet pas de conclure de manière ferme, dans le meilleur des cas cette distance est trop faible pour qu'elle soit observable simplement. Dans le second cas, cette séparation devrait pouvoir être observée, sous la forme d'une dissociation claire ou d'un cœur étalé dans son plan de glissement.

## 6.2 Structures de cœur des dislocations

### 6.2.1 Processus de création des dislocations

Pour pouvoir appliquer des conditions aux limites périodiques aux boîtes de simulation, la somme des vecteurs de Burgers des dislocations qu'elles contiennent doit être nulle. Les boîtes utilisées par la suite contiennent donc chacune un dipôle de dislocations de signes opposés. L'état et la configuration d'une dislocation ne dépendent pas de la manière dont elle a été créée. Le processus de création de ces boîtes est une adaptation du processus de Volterra. Ce processus consiste en une coupe du matériau suivant un demi-plan limité par la ligne de dislocation. Les deux côtés de cette surface sont ensuite déplacés l'un par rapport à l'autre du vecteur de Burgers. Finalement, si un vide ou un recouvrement a été créé par cette opération (si le déplacement a des composantes perpendiculaires au plan de coupe), la matière correspondante est respectivement ajoutée ou retirée.

Les dislocations peuvent être orientées dans la boîte de plusieurs manières. La configuration que nous avons utilisée (fig.6.3) présente plusieurs avantages. Premièrement, les dislocations de la boîte réelle sont dans une position qui minimise leur énergie d'interaction. Deuxièmement, les dislocations des boîtes images voisines se compensent, ce qui supprime au premier ordre les interactions avec celles-ci. Les boîtes de simulations font environ 200 Å de côté pour les dimensions normales à la ligne de dislocation, et 45 Å de côté pour la dernière. Cette configuration permet d'avoir une distance *a priori* raisonnable entre les dislocations (100 Å), et des

|   | $\gamma_{\{100\}}^1$     | $\gamma_{\{100\}}^2$     | $\gamma_{\{110\}}^1$     |
|---|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Plan                                    | $\{100\}$                | $\{100\}$                | $\{110\}$                |
| Déplacement                             | $a/4\langle 110 \rangle$ | $a/2\langle 100 \rangle$ | $a/4\langle 110 \rangle$ |
| Énergie (J/m <sup>2</sup> )             | 0,76                     | 0,89                     | 1,32                     |
| Modèle ionique [51] (J/m <sup>2</sup> ) | -                        | 3,366                    | 6,031                    |
| Ion déformable [51] (J/m <sup>2</sup> ) | -                        | -                        | 5,735                    |

|   | $\gamma_{\{110\}}^2$     | $\gamma_{\{111\}}^1$     | $\gamma_{\{111\}}^2$     |
|---|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Plan                                    | $\{110\}$                | $\{111\}$                | $\{111\}$                |
| Déplacement                             | $a/2\langle 100 \rangle$ | $a/4\langle 112 \rangle$ | $a/6\langle 112 \rangle$ |
| Énergie (J/m <sup>2</sup> )             | 1,66                     | 0,85                     | 0,96                     |
| Modèle ionique [51] (J/m <sup>2</sup> ) | 11,846                   | -                        | 7,405                    |
| Ion déformable [51] (J/m <sup>2</sup> ) | 13,084                   | -                        | 5,848                    |

TABLE 6.1 – Énergies de faute d’empilement calculées avec le potentiel empirique de Morelon, comparées avec les valeurs de références de la littérature, basées sur un modèle ionique simple et sur un potentiel d’ion déformable de Catlow [19]. Les valeurs issues de ces deux derniers modèles ne sont pas identiques, mais du même ordre de grandeur. Les énergies calculées avec le potentiel de Morelon quant à elles sont systématiquement plus basses d’un facteur 3 à 8.

boîtes compactes, ce qui permet de diminuer les temps de calcul.

La procédure utilisée pour créer une boîte de simulation contenant un dipôle de dislocations correspond dans les grandes lignes au processus de Volterra [132]. Premièrement, le champ de déplacement continu causé par un dipôle de dislocations décrit dans le cadre de l’élasticité anisotrope est calculé et appliqué aux atomes de la boîte de simulation (fig.6.4). En règle générale, ce champ de déplacement a l’inconvénient d’induire des contraintes résiduelles qui peuvent être importantes à cause de sa non-périodicité dans une des directions [132, 133]. Une correction linéaire est donc appliquée pour éliminer cet effet au premier ordre. Pour la création des boîtes de simulations, le code Babel — développé au CEA par Emmanuel Clouet — a été utilisé.

Une fois créée, chaque boîte a subi une relaxation dynamique en plusieurs étapes. La première est une relaxation à très basse température pour garder les cœurs de dislocations dans des états proches de leur état initial. Un thermostat

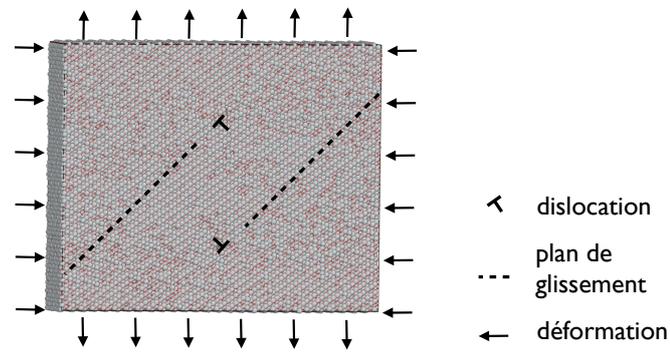


FIGURE 6.3 – Boîte de simulation typique pour les simulations de dislocations. Une déformation est appliquée à la boîte, simultanément en tension selon l'un des axes perpendiculaires à la ligne de dislocation et en compression selon l'autre, selon la procédure décrite en 2.4.5. L'objectif est de maximiser la sollicitation résolue dans les plans de glissement, matérialisés ici par les lignes pointillées.

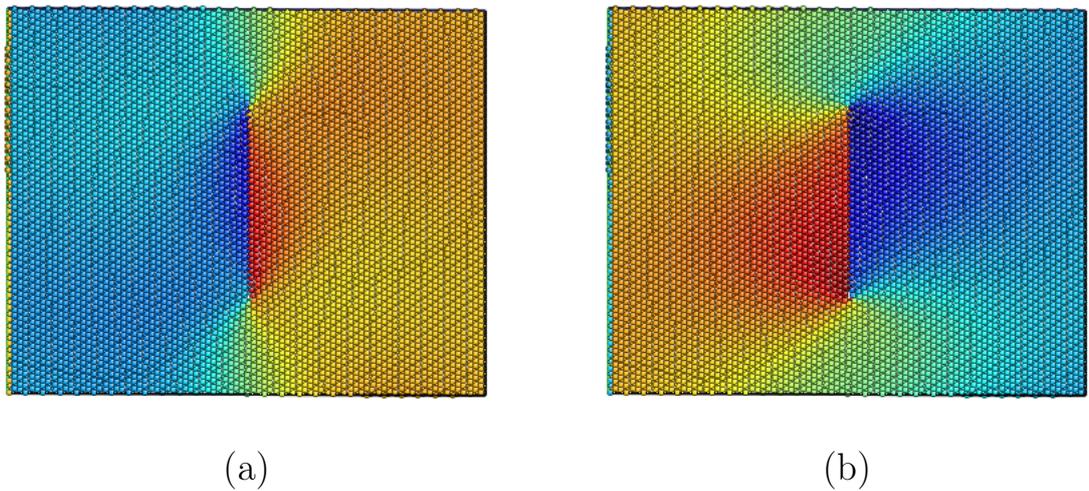


FIGURE 6.4 – Champ de déplacement appliqué lors de la création d'un dipôle coin  $\langle 110 \rangle \{100\}$ . Les atomes sont colorés en fonction de leur déplacement : a) composante  $u_x$ , b) composante  $u_y$ .

| Plan  | Dislocations partielles |                        | Faute d'empilement   | Dissociation ( $d/b$ ) |                |
|-------|-------------------------|------------------------|----------------------|------------------------|----------------|
|       | $\mathbf{b}_1$          | $\mathbf{b}_2$         |                      | Calculée               | Référence [51] |
| {110} | $a/4[1\bar{1}0]$        | $a/4[1\bar{1}0]$       | $\gamma_{\{110\}}^1$ | 0,95                   | 0,23           |
| {111} | $a/6[1\bar{2}1]$        | $a/6[2\bar{1}\bar{1}]$ | $\gamma_{\{111\}}^2$ | 1,97                   | 0,36           |

TABLE 6.2 – Distance de dissociation des dislocations coin calculées à partir des énergies de faute d'empilement (table 6.1). Les ratios  $d/b$  obtenus sont plus importants que les valeurs de référence [51], ce qui indique une distance entre les éventuelles dislocations partielles plus importante.

efficace est très important à cette étape, les atomes de cœur étant initialement très loin de leurs positions d'équilibre. Un contrôle de leur vitesse trop faible provoque rapidement l'amorphisation de la boîte. Une fois que le cœur est stabilisé, la deuxième étape est une relaxation à haute température, pour permettre la relaxation de l'ensemble du réseau. Là encore, la réaction du système peut être rapide aux premiers instants, ce qui pousse à utiliser un barostat de Berendsen, permettant un contrôle strict des conditions de simulation. Le paramétrage exact de ce barostat a peu d'importance, l'essentiel étant d'avoir une boîte raisonnablement proche de l'équilibre à la fin de cette relaxation. Une fois cette deuxième relaxation terminée pour chaque système de glissement, les configurations obtenues servent de configurations de référence, et de points de départ pour la suite des simulations.

Des boîtes de simulations sont alors préparées pour un certain nombre de températures entre 300 et 1 500 K. Pour cela, les configurations de référence sont relaxées à chaque température en utilisant un barostat de Parrinello-Rahman. Contrairement à la relaxation précédente, celle-ci est utilisée pour mesurer les propriétés d'équilibre des dislocations. Le barostat utilisé a donc plus d'importance, celui de Parrinello-Rahman présente l'avantage de décrire un vrai ensemble isotherme-isobare. À la fin de ces relaxations, les configurations sont prêtes à être utilisées pour des tests mécaniques. De plus, les boîtes de référence ont subi deux autres relaxations successives à haute température, à l'issue desquelles deux autres configurations de départ ont été relaxées pour chaque température. Ainsi, à l'issue de cette procédure, trois configurations différentes sont disponibles pour chaque système de glissement, et pour chaque température. Nous avons ici considéré 18 températures allant de 300 à 2 000 K.

## 6.2.2 Description des cœurs

Les descriptions statiques des dislocations sont issues des relaxations à température constantes précédentes. L'organisation des atomes autour des lignes de dislocations est obtenue en prenant une configuration moyenne sur les 15 dernières picosecondes de ces relaxations (fig. 6.5).

Les positions des cœurs des dislocations sont mesurées en utilisant un critère basé sur le paramètre CNP pour isoler les atomes de défaut. Ces atomes sont caractérisés par un paramètre CNP (*Common Neighbour Parameter*) supérieur à  $15 \text{ \AA}^2$ , comme expliqué en 2.5.1.0. La procédure de détection des dislocations est présentée plus en détails en annexe A.

Les cœurs sont alors représentés par un alignement de défauts ponctuels oxygène et uranium, formant une structure linéaire. Bien qu'il s'agisse d'un critère arbitraire, il permet de localiser les cœurs avec une précision de l'ordre de l'ångström (voir annexe A). Le nombre de défauts obtenu par cette méthode dépend évidemment de la valeur du seuil utilisé. C'est pour cette raison qu'il est important d'utiliser un seul critère pour toutes les simulations pour que la comparaison entre les différentes simulations soit valide.

Les images des dislocations permettent une comparaison directe avec les structures de cœur proposées dans la littérature (voir 1.4.2). Ainsi, le cœur obtenu pour les dislocations  $\langle 110 \rangle \{100\}$  correspond exactement au cœur publié par Brantley [42] (fig. 1.7d) et le cœur  $\langle 110 \rangle \{110\}$  à celui d'Evans [12] (fig. 1.8). Ces deux cœurs sont électriquement neutres. Dans ces configurations, les extrémités des demi-plans supplémentaires forment des cavités cylindriques. Le dernier cœur ( $\langle 110 \rangle \{111\}$ ) n'ayant à notre connaissance jamais été décrit précédemment, nous n'avons pas de configuration de référence à laquelle le comparer. Il ne présente pas de cavité centrale, les plans atomiques  $\{111\}$  étant suffisamment séparés. Cette configuration correspond à celle pour laquelle une distance de dissociation d'environ  $2b$  (de l'ordre de  $6 \text{ \AA}$ ) avait été calculée précédemment (voir table 6.2). L'observation des positions atomiques ne permet pas d'identifier des dislocations partielles avec certitude. Cependant, on distingue clairement un étalement du cœur dans le plan de glissement. Cet étalement est d'environ  $7 \text{ \AA}$  à  $300 \text{ K}$  — ce qui correspond à la distance calculée — et augmente avec la température jusqu'à atteindre  $11 \text{ \AA}$  à  $2\,000 \text{ K}$  (la plus haute température simulée ici).

De plus, à haute température, l'espace laissé entre les plans  $\{111\}$  permet à des atomes de sortir de leurs positions d'équilibre pour aller en positions interstitielles dans le cœur. On retrouve ce comportement dans la cavité centrale des autres dislocations (plans  $\{100\}$  et  $\{110\}$ ). Le critère de détection des défauts permet de quantifier le nombre de ces atomes, pour les différentes dislocations et températures (fig. 6.6). Cette tendance est particulièrement nette pour les ions oxygène.

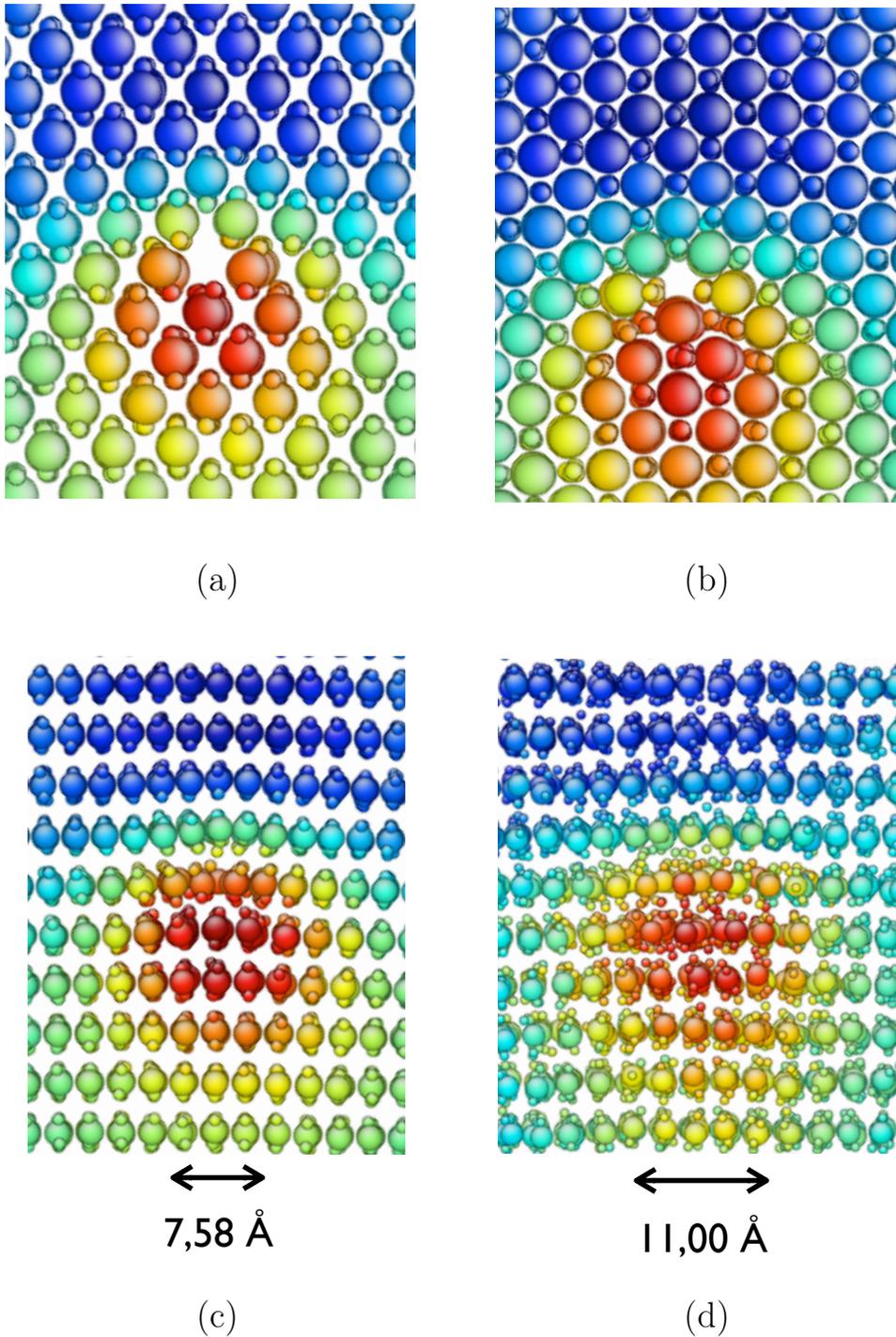


FIGURE 6.5 – Structures de cœurs des dislocations coin après relaxation avec le potentiel de Morelon : a)  $\langle 110 \rangle\{100\}$ , b)  $\langle 110 \rangle\{111\}$ , c) et d)  $\langle 110 \rangle\{111\}$  respectivement à 300 et 2 000 K. La couleur indique le champ de densité d'énergie, la zone bleue ayant une énergie locale plus basse que le cristal parfait, et la zone rouge plus élevée. Tous les cœurs sont neutres localement. Ceux des dislocations  $\langle 110 \rangle\{100\}$  et  $\langle 110 \rangle\{110\}$  correspondent aux cœurs publiés, respectivement par Brantley [42] (fig. 1.7d) et Evans [12] (fig. 1.8). Aucune dissociation n'a été observée pour les deux premiers systèmes, alors que le dernier présente un étalement du cœur dans le plan de glissement, qui augmente avec la température.

|  | Système de glissement         |                               |                               |
|--|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
|  | $\langle 110 \rangle \{100\}$ | $\langle 110 \rangle \{110\}$ | $\langle 110 \rangle \{111\}$ |
| $a_1$ ( $10^{-4} \text{ K}^{-1} \cdot \text{Å}^{-1}$ ) | $0,0 \pm 0,1$                 | $2,5 \pm 0,3$                 | $2,4 \pm 0,1$                 |
| $a_2$ ( $10^{-4} \text{ K}^{-1} \cdot \text{Å}^{-1}$ ) | $6,4 \pm 0,4$                 | $12 \pm 1$                    | $10,7 \pm 0,9$                |

TABLE 6.3 – Dépendance en température du nombre de défauts par unité de longueur des cœurs de dislocations coin dans  $\text{UO}_2$ . Les coefficients  $a$  exprime la dépendance linéaire :  $n = a \cdot T + b$ ,  $a_1$  pour les basses températures,  $a_2$  pour les hautes températures. L'incertitude est celle liée à la régression linéaire. On note une très forte augmentation entre les basses et les hautes températures. De plus, l'ordre des systèmes est conservé.

Ainsi, si l'on regarde l'évolution en température du nombre de défauts O des cœurs (un atome de défaut ayant un paramètre CNP supérieur à  $25 \text{ Å}^2$ ), on distingue une augmentation linéaire du nombre de défauts à basse température, puis une accélération à partir d'une température de transition environ égale à  $1\,400 \text{ K}$ . Il faut ici rappeler que traditionnellement, la compacité des cœurs de dislocations est évaluée en mesurant l'éloignement du cœur à partir duquel les champs d'énergie, de pression ou de contrainte se confondent avec leurs équivalents prédits par la théorie de l'élasticité linéaire. Dans le cas des dislocations discutées ici, ce travail a été fait avec le potentiel de Morelon [55]. Toutes les dislocations avaient une compacité similaire, la convergence de la distribution d'énergie avec la solution linéaire se faisant autour de  $10 \text{ Å}$  (voir 1.4.2). Ici, les défauts mis en valeurs correspondent aux régions du cristal dans lesquelles son intégrité structurale est perdue, il s'agit de domaines très réduits au centre de ce qui est considéré comme le cœur habituellement. Ce n'est donc pas une évaluation de la compacité, mais bien du désordre structural au centre des cœurs simulés.

Le sous-réseau uranium a un comportement différent. À basse température, le nombre de défauts U est supérieur au nombre de défauts O. Cependant, le nombre des premiers augmente très peu, et les défauts O deviennent aussi nombreux autour de  $1\,900 \text{ K}$ . Ce comportement est commun aux trois systèmes de glissement. Les dislocations  $\langle 110 \rangle \{110\}$  présentent moins de défauts U à basse température, mais ce nombre rejoint celui des autres systèmes vers  $1\,300 \text{ K}$ .

La température à partir de laquelle le nombre de défauts oxygène commence à augmenter de manière importante est sensiblement la même pour les trois cœurs différents. Cette observation peut être rapprochée de résultats expérimentaux indiquant l'apparition de désordre sur le sous-réseau oxygène à partir de  $1\,800 \text{ K}$  [117, 134].

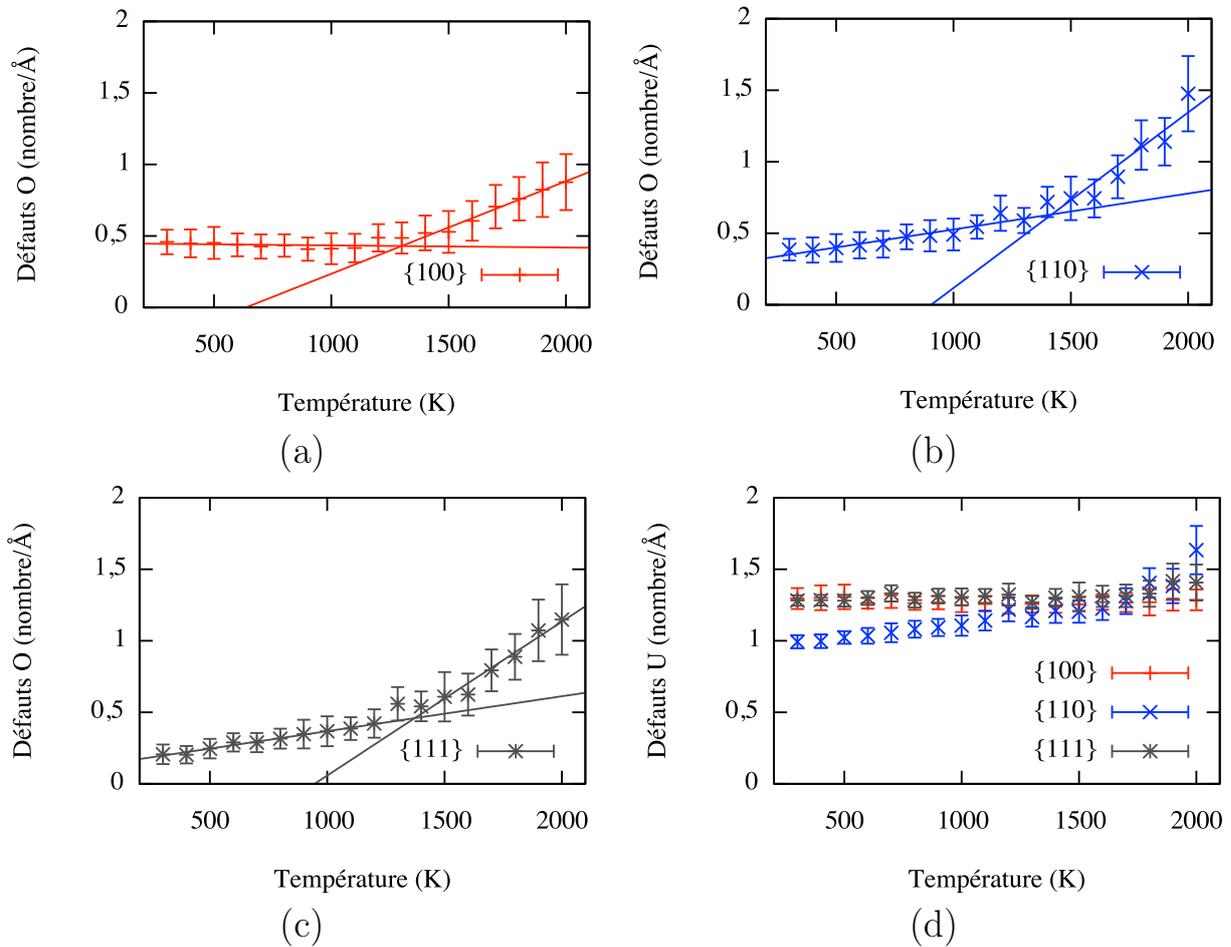


FIGURE 6.6 – Évolution en température du nombre de défauts aux cœurs des dislocations coin dans le dioxyde d’uranium : a) défauts oxygène dans les dislocations  $\langle 110 \rangle \{100\}$ , b) défauts oxygène dans les dislocations  $\langle 110 \rangle \{110\}$ , c) défauts oxygène dans les dislocations  $\langle 110 \rangle \{111\}$ , d) défauts uranium. Les atomes retenus comme défauts sont ceux ayant un paramètre CNP supérieur à  $25 \text{ \AA}^2$ . Les valeurs sont issues de l’analyse de 20 configurations successives au cours de relaxations de 100 ps, avec trois simulations différentes pour chaque système de glissement. On note un comportement différent entre les différents systèmes, et entre les sous-réseaux. En particulier, les défauts U sont plus nombreux que les défauts O, mais le nombre de ces derniers augmente de manière significative avec la température.

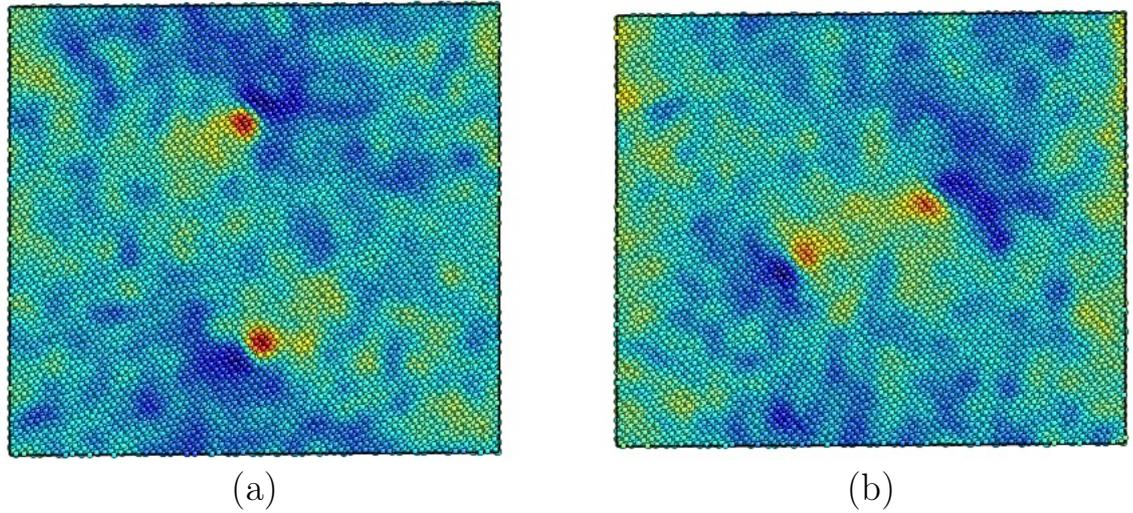


FIGURE 6.7 – Glissement d’un dipôle de dislocations coin  $\langle 110 \rangle \{111\}$  à 2 000 K : a) configuration initiale, b) à 3 GPa. Les couleurs correspondent au champ d’énergie locale, les cœurs de dislocation apparaissant clairement en rouge. La sollicitation est une compression selon l’axe horizontal et une tension selon l’axe vertical.

## 6.3 Contraintes critiques

### 6.3.1 Simulations

Les simulations pour calculer les contraintes critiques de glissement des dislocation sont des simples tests mécaniques à taux de déformation constant, de manière similaire aux tests de fracture discutés au chapitre 5. La principale différence est que les sollicitations combinent une tension dans une direction perpendiculaire à la ligne de dislocation, et une compression dans la direction perpendiculaire aux deux précédentes. Le but est de maximiser la contrainte résolue dans le plan et la direction de glissement supposée. Pendant ces tests, la température est contrôlée par un thermostat de Nosé-Hoover. Le résultat d’une de ces simulations est représenté fig. 6.7.

Les cœurs des dislocations sont isolées du reste du cristal avec un critère de paramètre CNP, la position  $\mathbf{r}$  de chaque dislocation est indiquée par le centre de masse des atomes de cœur. On utilise les coordonnées réduites

$$\mathbf{q} = \mathbf{H}^{-1}\mathbf{r} . \quad (6.5)$$

Le déplacement d’un cœur de dislocation entre la configuration initiale et une des

configurations successives s'écrit alors

$$\mathbf{u}_t = \mathbf{r}_0 - \mathbf{r} = \mathbf{q}_0 \mathbf{H}_0 - \mathbf{q} \mathbf{H} , \quad (6.6)$$

où  $\mathbf{r}_0$ ,  $\mathbf{q}_0$  et  $\mathbf{H}_0$  sont respectivement la position du cœur dans la configuration initiale, la coordonnée réduite associée, et la boîte initiale.

Pour supprimer le déplacement apparent dû à la déformation de la boîte, on utilise au lieu de ce déplacement absolu la différence entre la position que la dislocation aurait si elle avait subi la déformation sans glisser et la position réelle de la dislocation

$$\mathbf{u}_g = (\mathbf{q}_0 - \mathbf{q}) \mathbf{H} . \quad (6.7)$$

La position des cœurs oscille en permanence sous l'effet de l'agitation thermique, et ses mouvements se font de manière continue. Il est donc difficile de déterminer si un déplacement est l'effet d'une oscillation plus importante que la moyenne ou le début d'un glissement. Pour cette raison, on considère qu'une dislocation a commencé à se déplacer quand la norme de son vecteur-déplacement est supérieure à la moitié de celle du vecteur de Burgers. La contrainte résolue dans le plan et la direction de glissement est alors la contrainte critique correspondante à la configuration testée. Il en découle que cette contrainte dépend du critère de déplacement, un seuil plus important donnant des contraintes critiques plus élevées.

Notre méthode de détection donne une incertitude d'1 Å sur la position des cœurs (voir annexe A), on devrait donc en théorie pouvoir utiliser cette valeur comme seuil. L'expérience a montré que cette valeur de déplacement était atteinte régulièrement pour des dislocations à l'équilibre aux hautes températures. Pour cette raison, nous avons fixé la limite à  $0,5b$ , qui ne nous a pas donné de faux positif (cas où le glissement serait détecté alors que la dislocation revient ensuite à sa position d'équilibre).

### 6.3.2 Évolution en température

À basse température, les résultats correspondent qualitativement à ceux de la littérature : le glissement facile est  $\langle 110 \rangle \{100\}$ , puis  $\langle 110 \rangle \{111\}$  et  $\langle 110 \rangle \{110\}$  (fig. 6.8). Même dans le cas du glissement facile, la contrainte critique est élevée (supérieure à 2 GPa), ce qui est cohérent avec le fait que le dioxyde d'uranium est fragile à basse température.

Les contraintes critiques baissent avec la température de manière générale (fig. 6.8a). Malgré les fluctuations importantes liées au petit nombre de dislocations simulées, cette baisse est générale et significative. L'ordre des contraintes critiques des différents systèmes de glissement est conservé jusqu'aux alentours de 1 500 K, température à laquelle les contraintes pour  $\langle 110 \rangle \{100\}$  et  $\langle 110 \rangle \{111\}$  sont

équivalentes. Ce dernier système devient plus favorable à partir de 1 800 K. Ce fait notable pourrait être lié à l'augmentation avec la température de l'étalement du cœur  $\langle 110 \rangle\{111\}$ . Comme noté précédemment (fig. 1.7), cet étalement s'accroît avec la température. Cela contribuerait à abaisser encore sa contrainte critique, jusqu'à la rendre plus basse que celle du système  $\langle 110 \rangle\{100\}$ , qui ne bénéficie pas d'un tel mécanisme.

De plus, on peut rapprocher ce phénomène de la température de transition fragile-ductile, qui est expérimentalement observée autour de 1 300 K [17]. Aux plus hautes températures testées, les contraintes critiques sont de l'ordre d'un demi gigapascal pour les plans  $\{111\}$  et  $\{100\}$  et d'un gigapascal pour les plans  $\{110\}$ .

Si ces données présentent des fluctuations importantes (comme visible sur la figure 6.8a), il est intéressant de noter que celles-ci deviennent moins significatives si l'on exprime la contrainte critique en fonction du nombre de défauts oxygène (fig. 6.8b). On obtient alors une baisse de la contrainte critique avec l'augmentation du nombre de défauts. Ce comportement est très similaire pour les trois systèmes de glissement testés. Le nombre de défauts étant une mesure du désordre sur le sous-réseau oxygène, cela permet de mettre en évidence l'importance du comportement de l'un des sous-réseaux pour le glissement des dislocations. On peut faire l'hypothèse que la mobilité plus importante des oxygènes dans le cœur permet une réorganisation locale et une compensation des charges électriques plus efficace, ce qui diminuerait la barrière énergétique à franchir pour amorcer un glissement. Le comportement des dislocations serait alors dépendant des comportements des deux sous-réseaux, ainsi que du couplage entre ceux-ci.

## 6.4 Synthèse

Les énergies de faute d'empilement dans le dioxyde d'uranium sont les premières valeurs depuis celles publiées depuis 1976 [51]. Nous avons montré que d'après le potentiel de Morelon, ces valeurs étaient largement sur-estimées. Nous en avons déduit une distance de dissociations de l'ordre de deux vecteurs de Burgers pour les dislocations  $\langle 110 \rangle\{111\}$ . Cette dissociation a ensuite pu être vérifiée sous la forme d'un étalement du cœur lors de simulations dynamiques à l'équilibre. Ces simulations dynamiques ont permis de confirmer les structures de cœur des dislocations  $\langle 110 \rangle\{100\}$  et  $\langle 110 \rangle\{110\}$  [12, 42]. D'autre part, elles ont montré la structure des cœurs  $\langle 110 \rangle\{111\}$  qui n'avaient à notre connaissance jamais été publiés.

Nous avons montré le lien entre l'augmentation de la température et le désordre structural au centre des cœurs de dislocation, le nombre de défauts oxygène aug-

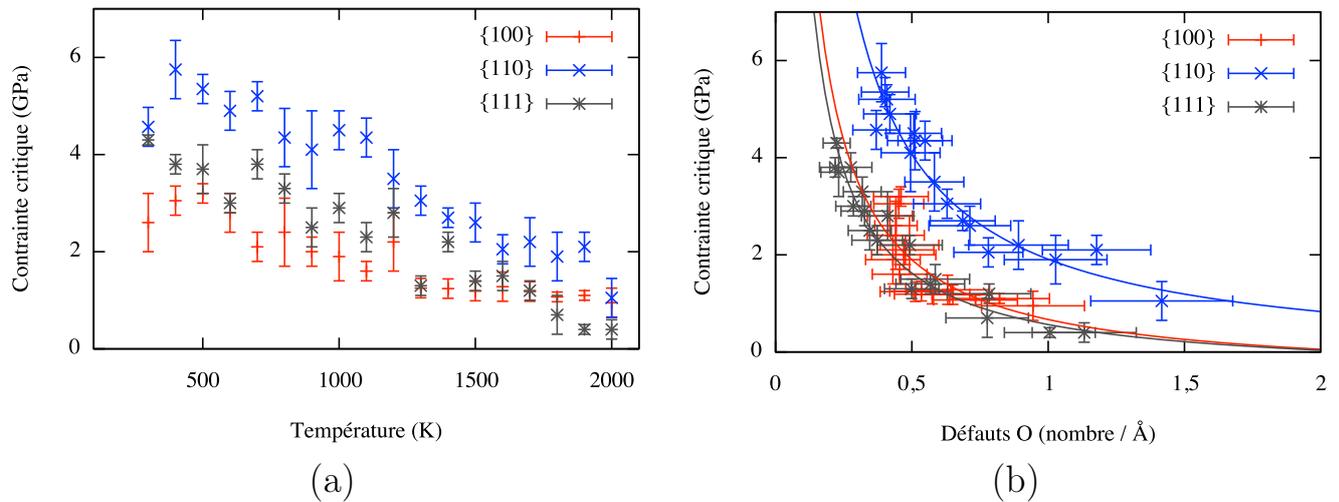


FIGURE 6.8 – Évolution des contraintes critiques de glissement pour les trois dislocations coin : a) en fonction de la température, b) en fonction du nombre de défauts oxygène au cœur des dislocations.

mentant de manière sensible après 1 400 K pour toutes les dislocations testées.

Les tests mécaniques qui ont suivi ont permis de calculer les contraintes critiques nécessaires pour activer le glissement des différents systèmes, en fonction de la température. Si l'évolution est significative, les fluctuations de ces contraintes dues au nombre de dislocations simulées (3 dipôles de chaque type pour chaque température) ont montré une meilleure corrélation entre le désordre structural et la baisse de contrainte critique qu'entre celle-ci et l'augmentation de température.

De plus, nos calculs sont en accord avec les principaux résultats expérimentaux concernant la facilité relative des différents glissements. Ces derniers montrent à basse température des glissements principalement dans le plan {100}, avec des glissements déviés dans le plan {111}. Les contraintes critiques issues de nos calculs sont en bon accord avec cette observation, puisqu'elles sont plus basses pour le plan {100}, légèrement supérieures pour le plan {111}, et plus grandes pour le plan {110}. Par ailleurs, nous avons observé un changement de comportement à 1 400 K, température à laquelle les contraintes critiques des plans {100} et {111} sont équivalentes, ce dernier devenant le plan de glissement facile à 1 800 K.

**Principaux résultats :**

- Nous avons calculé les énergies de faute d'empilement dans la structure  $Fm\bar{3}m$  du dioxyde d'uranium.
- Nous avons ensuite décrit les configuration des cœurs des dislocations coin ayant comme vecteur de Burgers  $a/2\langle 110 \rangle$ , et montré une augmentation du désordre sur le sous-réseau oxygène, particulièrement à partir de 1 400 K.
- Les contraintes critiques de glissement calculées baissent sensiblement avec la température, de plusieurs GPa à 0 K à quelques centaines de MPa à 2 000 K.
- Nous avons montré le lien entre l'augmentation du désordre anionique des cœurs de dislocations et la baisse de leurs contraintes critiques.

# Conclusions et perspectives

Malgré une longue histoire de l'étude du dioxyde d'uranium justifiée par l'utilisation de ce matériau comme combustible nucléaire, un nombre étonnamment restreint de références sont disponibles en ce qui concerne sa déformation à l'échelle atomique. Ces phénomènes sont en général caractérisés par des échelles de temps et d'espace réduites qui les rendent difficilement accessibles à l'expérience. Nous avons cherché à identifier des mécanismes de déformation à l'échelle atomique qui pourraient être pertinents pour l'étude du matériau à des échelles supérieures. En parallèle, nous avons aussi constamment essayé de vérifier la validité des modèles utilisés et la fiabilité des potentiels en comparant autant de résultats que possibles aux travaux expérimentaux ou théoriques publiés. Finalement, produire des données et observations aussi utilisables que possible pour l'interprétation de résultats expérimentaux ou l'utilisation de modèles mésoscopiques ou continus pour l'étude des propriétés mécaniques du combustible. Ces différents aspects ont été valorisés dans le cadre de collaborations avec les partenaires européens impliqués dans le projet F-BRIDGE. Ce projet s'inscrivait dans le septième programme-cadre de l'Union Européenne, et comportait des études amont sur la conception de combustibles pour les centrales nucléaires de générations futures.

Nous avons voulu développer une représentation cohérente, en utilisant autant que possible des potentiels basés sur des fonctionnelles différentes, pour décrire des phénomènes très divers. Les résultats obtenus montrent en général en accord qualitatif entre les potentiels, ainsi qu'avec les observations expérimentales disponibles, cependant la dispersion entre les potentiels est en général très importantes. L'illustration la plus frappante est la différence entre les pressions de transition entre les différentes structures de l' $\text{UO}_2$ . Bien qu'attendues, étant donné que les potentiels étaient ici utilisés dans un domaine très différent de leur domaine d'application habituel, ces différences montrent clairement les limites d'une approche mono-potentielle, et les précautions nécessaires lors de l'interprétation de simulation si l'on veut des résultats plus quantitatifs.

Nous avons illustré ce type d'approche multi-potentiels dans le cas des changements de structure cristalline en déformation, ce qui nous a permis de caractériser les changements de symétrie ayant lieu lors de ces transitions, ainsi que les conditions de chargement qui favorisent la nucléation d'une phase ayant l'une ou l'autre structure. En plus de montrer les limites d'un calcul basé sur un seul potentiel, cela a permis de montrer la cohérence entre la transformation observée d'un point de vue interne (en terme de positions atomiques), et le point de vue continu, en terme d'évolution des paramètres de maille, et donc du champ continu de densité, ainsi que la contrainte locale. Nous avons utilisé une méthode permettant de calculer les états de transition vers les structures stabilisées en tension  $Pbcn$  (scrutinyite) et  $P4_2/mnm$  (rutile). Dans ce dernier cas, cette méthode a montré le passage par une structure intermédiaire  $Pnmm$  (marcassite). Des calculs dynamiques ont en-

suite permis d'observer ces transitions à température finie. Nous avons ainsi montré que si  $Pbcn$  et  $P4_2/mnm$  ont des pressions de transition similaires, la nucléation de l'une ou l'autre dépendait de la direction de sollicitation, conformément aux résultats des calculs statiques précédents. Nous avons aussi montré la possibilité d'une transition reconstructive vers une structure proche de  $Pnma$  (cotunnite) en compression, là encore en accord avec les calculs statiques. Cette structure n'a cependant pas pu être identifiée formellement.

Nous avons ensuite calculé les propriétés élastiques du dioxyde d'uranium en température. Ici, l'objectif était simultanément de comparer les prédictions des différents potentiels, et de produire des données cohérentes —puisqu'issues d'une seule méthode— afin qu'elles soient utilisées dans des calculs basés sur des modèles mésoscopiques. L'approche multi-potentiels a permis de voir que si chaque potentiel décrit un matériau avec des constantes élastiques différentes, l'évolution en température est très proche pour tous les potentiels. Cela signifie que —dans la limite du faible nombre de potentiels testés— cette évolution dépend des hypothèses fondamentales de la dynamique moléculaire et de l'approximation harmonique. Si cette dernière limite le domaine de validité de ces calculs (les effets du désordre croissant sur le sous-réseau oxygène restant à étudier), elle permet déjà d'améliorer la courbe de référence du module d'Young pour un polycristal, qui est utilisée dans certains modèles macroscopiques. Par ailleurs, l'anisotropie de la réponse élastique du cristal, qui est similaire pour tous les potentiels à l'exception de celui de Morelon, peut avoir des implications à l'échelle macroscopique, en modifiant la croissance des grains d'un polycristal. De plus, cette anisotropie peut causer une déviation par rapport aux propriétés d'un polycristal dont les grains sont de taille et/ou d'orientation aléatoire.

Les simulations de fracture ont montré comment les propriétés élastiques et celles des polymorphes du dioxyde d'uranium pouvaient être combinées dans l'étude d'un mécanisme de déformation plus complexe. Si la lourdeur des calculs et le manque de connaissances des mécanismes individuels intervenant dans la propagation de fissures justifient l'utilisation d'un potentiel unique pour l'observation qualitative de la fracture, cela interdit aussi une interprétation quantitative des résultats. Cependant, les précédentes observations incitent à penser que l'interprétation qualitative est fiable, et cela a été confirmé depuis par la publication de simulations de fracture dans l' $UO_2$  en utilisant le potentiel de Basak [28]. Ces calculs ont montré comment la localisation de contraintes dans des branches en pointe de fissure lors du chargement permettait l'apparition d'une phase secondaire dans laquelle on observe les transitions structurales précédemment décrites. De plus, nous avons observé au moment de la rupture l'ouverture d'une sous-fissure

à l'intérieur de la phase secondaire, et consécutivement la réplication du schéma précédent (avec les branches de fortes contraintes, et l'extension de la phase secondaire), où cette fois la sous-fissure jouait le rôle tenu précédemment par la fissure principale. Ainsi, au moment de la rupture du cristal, les propriétés mécaniques équivalentes (modules élastiques et contrainte de rupture) sont différentes de celles de la phase principale. L'évolution en température s'accompagne aussi d'un changement de comportement avant la nucléation de la phase secondaire. En effet, si le matériau a un comportement fragile à basse température, ce régime linéaire disparaît progressivement quand la température augmente.

Finalement, la dernière partie de l'étude a porté sur les propriétés des dislocations coins de vecteur de Burgers  $\langle 110 \rangle$  dans le dioxyde d'uranium. En effet, si l'on ne s'attend pas à ce qu'elles jouent un rôle dans la déformation du matériau à basse température — le combustible étant une céramique fragile dans des conditions normales de température et de pression — de multiples observations ont montré l'apparition de dislocations sous irradiation. Ainsi se pose la question des propriétés de ces dislocations quand la température augmente, augmentant ainsi la mobilité des dislocations. Là encore, la quantité de calculs limite la faisabilité d'une approche multi-potentiels, cependant la procédure utilisée ici peut tout à fait être répliquée par la suite en utilisant d'autres potentiels. Le potentiel choisi est celui de Morelon qui, s'il est quantitativement mauvais pour décrire le comportement mécanique du matériau, a été fiable pour l'étude des transitions de phase. De plus, il a été conçu pour reproduire les énergies de défauts de structure ponctuels. Ces situations ont en commun avec les dislocations de rapprocher des atomes par rapport à leurs positions d'équilibre parfois de manière importante. Dans ces configurations, le comportement du potentiel à très courte distance est plus important que celui autour des distances d'équilibre. Le choix du potentiel de Morelon a été justifié *a posteriori*, car les structures de cœur obtenues correspondent aux configurations théoriques pour les systèmes qui avaient été étudiés d'un point de vue théorique dans la fluorine à partir des années 1950. En plus de retrouver ces structures théoriques, nous avons pu décrire les cœurs de dislocations  $\langle 110 \rangle\{111\}$ , qui n'avait visiblement jamais été publiées avant. Nous avons ainsi montré un étalement de ce cœur dans son plan de glissement, conformément aux calculs de distance de dissociation faits à partir des énergies de faute d'empilement. Le nombre de défauts sur le sous-réseau oxygène dans les cœurs de dislocation augmente de manière notable avec la température, particulièrement au-dessus de 1 400 K, et ce pour les trois cœurs étudiés.

Les calculs dynamiques de glissement des différentes dislocations coin ont permis de retrouver la facilité relative des trois systèmes telles qu'elles ont été observées expérimentalement à basse température, où le glissement facile est dans le

plan  $\{100\}$ . De plus, ils ont montré un changement à haute température, où  $\{111\}$  devient le plan de glissement facile. Ces simulations ont montré une corrélation entre la baisse de contrainte critique et l'augmentation du désordre sur le sous-réseau oxygène dans les cœurs de dislocations.

Une des idées directrices de ce travail était à l'origine d'aller vers l'étude des mécanismes de déformation faisant intervenir des défauts d'irradiation. Cependant, l'absence de résultats concernant le dioxyde d'uranium sans défaut nous ont contraint à commencer par étudier le cristal parfait. Par ailleurs, l'étude des effets d'irradiation serait limitée par les potentiels utilisés, qui sont basés sur des charges ioniques fixes. La disponibilité de potentiels fiables basés sur des méthodes de transferts de charge pourrait à l'avenir rendre plus fiable l'étude des propriétés du matériau dans des conditions de sur- ou sous-stœchiométrie, ainsi qu'une représentation plus fiable de l'environnement local des défauts d'irradiation, et par là-même leur effet sur les différents mécanismes de déformation.



# Annexe A

## Détection des dislocations

Pour suivre de manière dynamique une dislocation au cours d'une simulation, il est nécessaire de détecter de manière automatique ses propriétés comme sa position, sa vitesse, etc. Cela nécessite de pouvoir localiser précisément les atomes de cœur, puis de pouvoir en extraire la ligne de dislocation et les propriétés associées. Pour ce faire, une procédure d'extraction des défauts à partir des résultats de simulation a été implémentée dans le code de post-traitement développé pour ces travaux, que nous allons exposer dans cette annexe. Cette partie contient des démarches publiées [88, 135, 136], ainsi que les extensions ou adaptations requises pour leur utilisation dans le cadre de ces travaux.

## A.1 Représentation atomique

La détection des cœurs de dislocation repose sur des critères atomiques, basés sur des paramètres de désordre tels que ceux présentés en 2.5.1. La combinaison d'un de ces paramètres et d'un domaine de valeurs pour lesquelles l'atome en question peut être considéré comme faisant partie d'un défaut, et un autre pour lequel il s'agit d'un atome du cristal.

Pour être efficace, un tel critère doit être suffisamment robuste pour pouvoir fonctionner en dépit de l'agitation thermique, pour être utilisable à haute température. Il ne doit pas dépendre d'une configuration de référence, pour permettre son utilisation sur des configurations arbitraires pour lesquelles l'orientation du cristal n'est pas forcément connue *a priori*, qui contiennent plusieurs grains d'orientations différentes, ou pour lesquelles il n'y a pas de configuration de référence évidente. Cette dernière contrainte peut cependant être contournée par l'utilisation d'une référence locale.

Pour cette démarche, le paramètre CNP a l'avantage de permettre clairement de distinguer, en plus de ces deux catégories, les atomes se trouvant en bordure d'un défaut (voir 2.5.1.0, et fig. A.1a). On peut donc définir trois valeurs seuil qui permettent de classer chaque atome dans l'une des trois grandes catégories :

- les atomes du cristal parfait, avec un paramètre CNP inférieur à  $3 \text{ \AA}^2$  ;
- les atomes désordonnés du cœur de dislocation, avec un paramètre supérieur à  $25 \text{ \AA}^2$  ;
- les atomes entourant les défauts, avec un paramètre compris entre 3 et  $25 \text{ \AA}^2$ .

On peut vérifier cela sur la fig. A.1, où les atomes de défaut forment bien une ligne au centre du cœur, entouré par des atomes intermédiaires. Cette utilisation du paramètre CNP pour la délimitation des cœurs de dislocations et des zones périphériques est relativement standard pour les simulations atomistiques de dislocations.

Quand la boîte de simulation contient plusieurs défauts distincts, il faut pouvoir les séparer. Pour cela on utilise un critère de connectivité permettant de relier entre

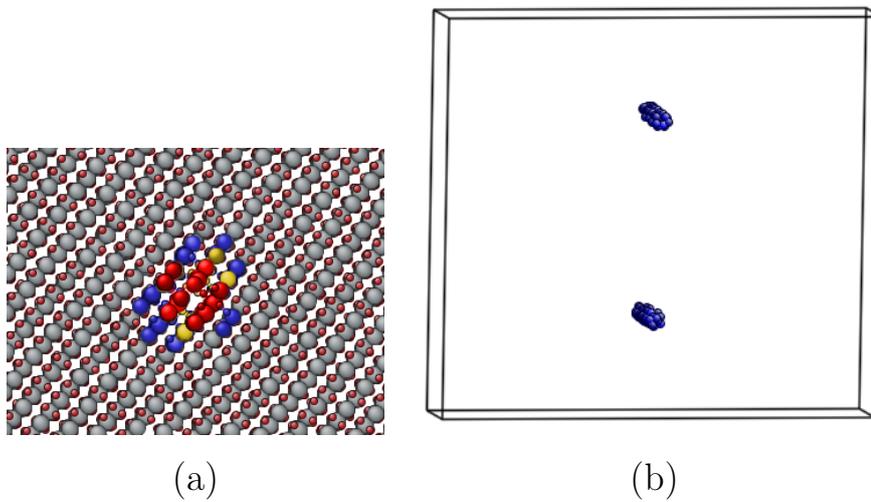


FIGURE A.1 – Extraction des dislocations d’une boîte de simulation : a) détermination des atomes de défaut en utilisant leur paramètre CNP, b) représentation des atomes de défaut dans une boîte de simulation contenant un dipôle. Sur l’image (a), les atomes de défaut sont représentés en rouge, les atomes d’interface en jaune (CNP entre 12 et  $25 \text{ \AA}^2$ ) et bleu (CNP entre 3 et  $12 \text{ \AA}^2$ ). Tous les atomes visibles sur l’image (b) ont un paramètre CNP supérieur à  $25 \text{ \AA}^2$ .

eux les atomes qui font partie d'un même défaut. On utilise l'algorithme simple suivant :

1. on choisit un atome désordonné comme point de départ pour le défaut  $n = 1$  ;
2. on marque tous ses voisins comme faisant partie du même défaut ;
3. on intègre au défaut  $n$  tous les atomes désordonnés dont au moins la moitié des voisins font partie du défaut  $n$  ;
4. quand il ne reste plus d'atomes intégrables au défaut  $n$ , alors  $n \leftarrow (n + 1)$ , on choisit un atome non encore intégré, et la procédure reprend à (3) ;
5. quand il ne reste plus du tout d'atomes désordonnés qui ne soient pas partie d'un défaut étendu, la procédure est terminée.

Une fois les atomes groupés en défauts étendus, on peut calculer les propriétés de ceux-ci. La position du défaut  $n$  est ainsi le centre de masse des atomes qui le composent

$$\mathbf{r}^n = \sum_{\alpha \in n} m^\alpha \mathbf{r}^\alpha . \quad (\text{A.1})$$

Cette position permet aussi bien de calculer des propriétés statiques des dislocations, comme la distribution latérale d'énergie, qui permet de remonter à son énergie de cœur. Elle permet aussi d'obtenir des propriétés dynamiques, comme la vitesses des dislocations contenues dans une boîte de simulation lors d'un test mécanique [132].

On peut évaluer la précision de cette méthode en regardant les fluctuations du déplacement d'une dislocation dans une boîte à pression nulle (fig. A.3). Dans ce cas, la dislocation oscille autour de sa position d'équilibre. La précision ainsi trouvée est d'environ 0,1 Å à basse température, et 0,6 Å à haute température. Par sécurité, et pour éviter qu'une oscillation plus importante que la moyenne ne soit détectée comme un déplacement, on considère que les positions sont précises à l'ångström près.

## A.2 Configurations de référence

Un certain nombre de propriétés d'un cristal nécessitent une configuration de référence, comme les déplacements atomiques, le tenseur des contraintes de Piola-Kirchhoff, ou le tenseur gradient de déformation. S'il s'agit d'un problème facile à résoudre quand on considère une déformation progressive d'un cristal initialement parfait, la configuration de référence peut devenir beaucoup plus difficile à définir dans certains cas. Par exemple, si on considère une boîte contenant initialement des dislocations, quelle configuration de référence doit-on considérer ? Utiliser la boîte initiale ne permettrait pas d'obtenir le champ de déformation induit par

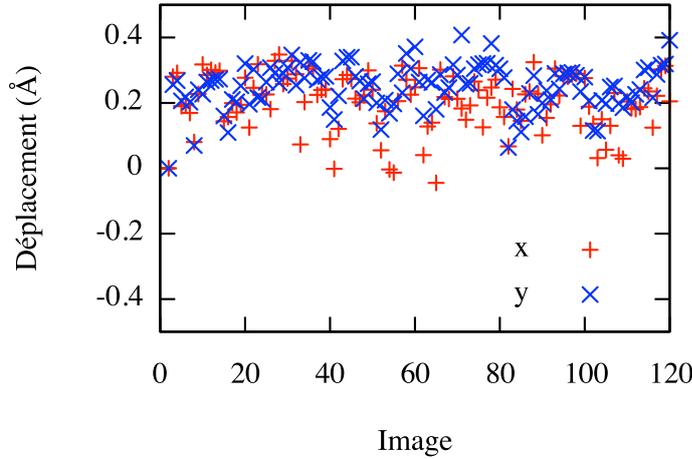


FIGURE A.2 – Fluctuation du déplacement d’une dislocation  $\langle 110 \rangle \{100\}$  lors d’une simulation à pression nulle, à 300 K. Cela permet d’évaluer la précision de la position du cœur de la dislocation calculée. Ici, les fluctuations sont de l’ordre de  $0,1 \text{ \AA}$

les dislocations, par exemple. De plus, dans le cas d’un polycristal par exemple, chaque grain a une orientation différente, et on ne peut donc évidemment pas utiliser un seul cristal parfait comme référence.

Pour contourner ces problèmes, une méthode a été implémentée pour séparer les parties de la boîte de simulation en sous-structures, en utilisant une démarche similaire à celle utilisée pour l’extraction des dislocations. Il s’agit cependant ici d’isoler les atomes faisant partie d’un même grain. On utilise pour cela un critère similaire, toujours basé sur le paramètre CNP, mais on regroupe les atomes ordonnés au lieu des atomes des défauts. Ensuite, la structure de référence est calculée pour chaque grain. Pour cela, on calcule la distribution des paires d’atomes en trois dimensions  $\gamma(\mathbf{r})$  au lieu de la distribution radiale  $g(r)$  couramment utilisée. On en extrait l’ensemble des positions des maxima locaux de cette distribution. Ces positions correspondent aux positions des atomes de la configuration de référence locale, notées  $\{\mathbf{R}^\alpha\}$ .

Lors des calculs utilisant cette configuration de référence, on fait correspondre à un vecteur  $\mathbf{r}^{\alpha\beta}$  de la boîte de simulation dont on veut calculer l’équivalent dans une structure de référence le vecteur  $\mathbf{R}^{\alpha\beta}$  qui minimise l’écart au sens des moindres carrés entre  $\mathbf{r}^{\alpha\beta}$  et  $\mathbf{R}^{\alpha\beta}$  :

$$\mathbf{R}^{\alpha\beta} = \min_{\gamma} (|\mathbf{R}^\gamma - \mathbf{r}^{\alpha\beta}|^2) . \quad (\text{A.2})$$

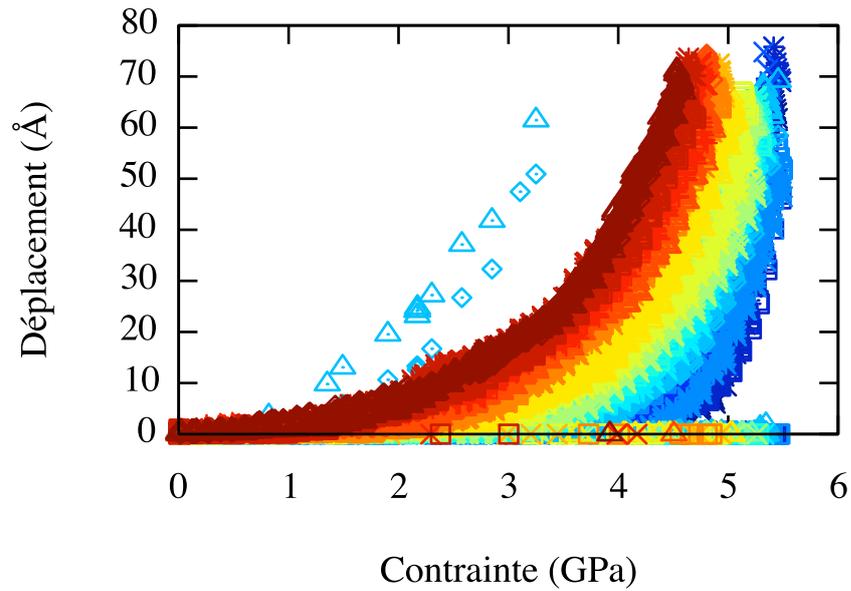


FIGURE A.3 – Déplacement des deux dislocations d'un dipôle  $\langle 110 \rangle \{111\}$  en fonction de la contrainte sur l'ensemble de la boîte de simulation. Chaque couleur du bleu au marron correspond à une température, respectivement de 300 à 2 000 K. Les points aberrants sont dus à des erreurs de localisation qui conduisent à largement sur-estimer le déplacement, ou alors aux cas où l'une des dislocations a mal été détectée. C'est le cas des points pour lesquels le déplacement est nul aux hautes contraintes.

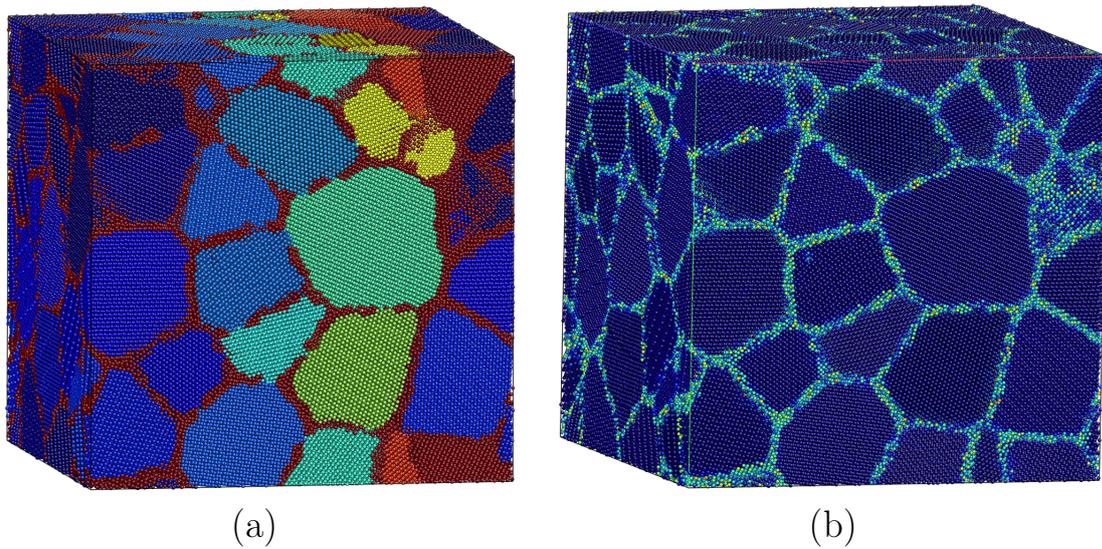


FIGURE A.4 – Représentation de la séparation des grains dans une boîte de simulation contenant un polycristal, les couleurs indiquent : a) les différents grains, les joints de grains étant isolés et représentés en rouge, b) la déformation calculée à partir des références locales issues de la subdivision de la boîte de simulation en grains. Les régions en bleu correspondent aux faibles déformations, la fluctuation des couleurs aux joints de grains est liée au fait que la configuration locale de référence est désordonnée. La déformation calculée aux joints de grains ne correspond donc à rien de physique.

### A.3 Représentation continue

Les représentations des dislocations en tant qu'ensembles d'atomes de A.1 sont intéressantes pour obtenir certaines propriétés des dislocations à partir de simulations atomistiques, mais elles sont clairement limitées pour un certain nombre de raisons. Premièrement, le passage à l'échelle mésoscopique n'est pas facile, puisqu'elles ne permettent pas facilement d'extraire les lignes de dislocations et les vecteurs de Burgers.

Pour cela, une procédure a été implémentée pour transformer la vision atomistique des dislocations en vision plus continue.

1. on commence par extraire l'interface défaut/cristal pour chaque défaut étendu. Un critère possible est qu'un atome est à l'interface du défaut  $n$  s'il est en contact avec au moins un atome du cœur de  $n$  ;
2. on crée une collection de points qui correspondent aux positions des atomes d'interface ;
3. on crée ensuite une collection d'arrêtes qui relie chaque atome d'interface avec ses voisins qui sont aussi des atomes d'interface du même défaut ;
4. on élimine les nœuds qui ont une connectivité faible ;
5. les arrêtes restantes forment des polygones qu'on peut sub-diviser en triangles.

Le résultat dans le cas de dislocations est une structure tubulaire formée par ces triangles (fig.A.5).

À cette étape, la structure est en place pour calculer les lignes de dislocations et les vecteurs de Burgers associés. Pour cela, on calcule des chemins circulaires qui entourent le tube correspondant à une dislocation. Pour chaque chemin  $\Gamma$ , on obtient alors le centre de masse des nœuds par lesquels il passe  $\mathbf{r}^\Gamma$ . De plus, la référence locale calculée précédemment peut ici être utilisée pour calculer le vecteur de Burgers qui correspond à ce chemin. Pour cela, on associe chaque arrête  $\mathbf{r}^i$  à une arrête  $\mathbf{R}^i$  de la configuration de référence locale calculée précédemment. Ensuite, le vecteur de Burgers obtenu à partir du chemin  $\Gamma$  est

$$\mathbf{b}^\Gamma = \sum_{i \in \Gamma} \mathbf{R}^i . \quad (\text{A.3})$$

En calculant des chemins successifs le long de chaque tube on obtient ainsi un ensemble de points  $\{\mathbf{r}^\Gamma\}$  matérialisant de proche en proche la position du cœur dislocation. On peut alors décrire la dislocation comme un objet linéaire en reliant les points successifs par un élément de dislocation auquel correspond le vecteur de Burgers local.

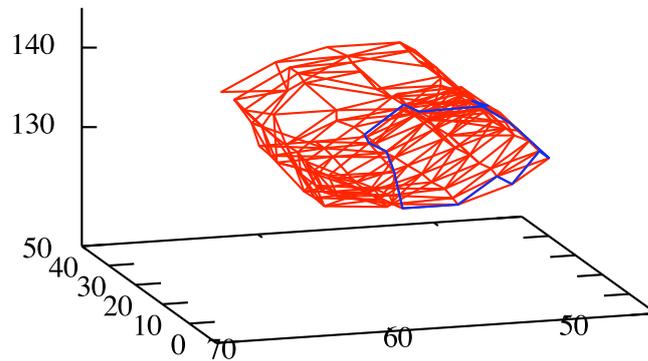


FIGURE A.5 – Représentation discrète de la dislocation issue d’une simulation de dynamique moléculaire représentée fig. A.1. Les graduations des axes correspondent aux positions dans la boîte de simulation. Les lignes rouges matérialisent le maillage autour du cœur de dislocation, et les lignes bleues le circuit à partir duquel le vecteur de Burgers peut être calculé. En joignant les centres de masses de plusieurs circuits décalés le long du tube, on obtient une représentation linéaire de la dislocation.

Cette méthode peut être aussi étendue pour traiter les points d’intersection entre plusieurs dislocations différentes, ainsi que les joints de grains [135], même si ces développements n’ont pas été utilisés dans le cadre de notre travail.



# Bibliographie

- [1] Donald R. OLANDER : Fundamental aspects of nuclear reactor fuel elements. Rapport technique, 1975.
- [2] J. K. HOHORST : SCDAP/RELAP5/MOD3.1 Code Manual Volume IV : MATPRO. Rapport technique, Idaho National Engineering Laboratory, 1993.
- [3] IAEA : Thermophysical Properties of Materials for Water Cooled Reactors, 1997.
- [4] G. C. BENSON, P. I. FREEMAN et E. DEMPSEY : Calculation of cohesive and surface energies of thorium and uranium dioxides. *Journal of the American Ceramic Society*, 46(1):43–47, 1962.
- [5] J. S. NADEAU : Dependence of flow stress on nonstoichiometry in oxygen-rich uranium dioxide at high temperatures. *Journal of the American Ceramic Society*, 52(1):1–7, 1969.
- [6] M. S. SELTZER, B. A. WILCOX et A. H. CLAUER : Influence of stoichiometry on compression creep of polycrystalline  $\text{UO}_{2+x}$ . *Journal of Nuclear Materials*, 44(3), 1972.
- [7] M. S. SELTZER, A. H. CLAUER et B. A. WILCOX : The influence of stoichiometry on compression creep of uranium dioxide single crystals. *Journal of Nuclear Materials*, 44:43–56, 1972.
- [8] C. S. YUST et C. J. MCHARGUE : Deformation of hyperstoichiometric  $\text{UO}_2$  single crystal. *Journal of the American Ceramic Society*, 54(12):628–634, 1971.
- [9] J. K. FINK, M. G. CHASANOV et L. LEIBOWITZ : Thermo-physical properties of uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*, 102(1-2):17–25, 1981.
- [10] J. K. FINK : Thermophysical properties of uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*, 279:1–18, 2000.
- [11] D. G. MARTIN : The thermal expansion of solid  $\text{UO}_2$  and (U, Pu) mixed oxides. *Journal of Nuclear Materials*, 152(2-3):94–101, 1988.

- [12] Anthony G. EVANS et P. L. PRATT : Dislocations in the fluorite structure. *Philosophical Magazine*, 20(168):1213–1237, 1969.
- [13] R. F. CANON, J. T. A. ROBERTS et R. J. BEALS : Deformation of  $\text{UO}_2$  at high temperatures. *Journal of the American Ceramic Society*, 54(2):105–112, 1971.
- [14] Christian COLIN, Michel BOUSSUGE et Sylvain GAILLIÈGUE : Fluage du dioxyde d'uranium en flexion. In *Matériaux 2002*, 2002.
- [15] Christian COLIN : *Étude du fluage du dioxyde d'uranium : caractérisation par essais de flexion et modélisation mécanique*. Thèse de doctorat, École nationale supérieure des mines de Paris, 2003.
- [16] J. F. BYRON : Yield and flow of polycrystalline uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*, 27(1):48–53, 1968.
- [17] Yannick GUÉRIN : *Étude par compression à hautes températures de la déformation plastique du bioxyde et du monocarbure d'Uranium*. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, octobre 1974.
- [18] R. A. JACKSON, A. D. MURRAY, J. H. HARDING et C. R. A. CATLOW : The calculation of defect parameters in  $\text{UO}_2$ . *Philosophical Magazine A*, 53(1):27–50, 1986.
- [19] C. R. A. CATLOW et M. J. NORGETT : Shell model calculations of point defect formation energies in fluorite crystals. *Journal de Physique Colloques*, 34(C9):45–48, 1973.
- [20] Yannick GUÉRIN : Le comportement mécanique du combustible nucléaire sous irradiation. *Annales de Chimie*, 10:405–414, 1985.
- [21] C. GANDHI et M. F. ASHBY : Fracture-mechanism maps for materials which cleave — fcc, bcc and hpc metals and ceramics. *Acta Metallurgica*, 27(10):1565–1602, 1979.
- [22] W. M. ARMSTRONG, A. R. CAUSEY et W. R. STURROCK : Creep of single-crystal  $\text{UO}_2$ . *Journal of Nuclear Materials*, 19(1):42–49, 1966.
- [23] E. J. RAPPERPORT et A. M. HUNTRESS : Deformation modes of single crystal uranium dioxide from 700 °C to 1900 °C. Rapport technique NMI-1242, Nuclear Metals, inc., 1960.
- [24] R. G. ROBINS et P. J. BALDOCK : Uranium oxide cleavage. *Journal of the American Ceramic Society*, 43(4):228, 1960.
- [25] R. O. A. HALL, M. J. MORTIMER et D. A. MORTIMER : Surface-energy measurements on  $\text{UO}_2$  — A critical review. *Journal of Nuclear Materials*, 148(3):237–256, 1987.
- [26] M. ABRAMOWSKI, Robin W. GRIMES et S. OWENS : Morphology of  $\text{UO}_2$ . *Journal of Nuclear Materials*, 275(1):12–18, 1999.

- [27] A. S. BOYARCHENKOV, S. I. POTASHNIKOV, K. A. NEKRASOV et A. Ya. KUPRYAZHKIN : Molecular dynamics simulation of  $\text{UO}_2$  nanocrystals surface. *Journal of Nuclear Materials*, 421(1-3):1–8, 2012.
- [28] Yongfeng ZHANG, Xiang-Yang LIU, Paul C. MILLETT, Michael TONKS, David A. ANDERSSON et Bulent BINER : Crack tip plasticity in single crystal  $\text{UO}_2$  : atomistic simulations. *Journal of Nuclear Materials*, 2012.
- [29] U. BENEDICT, G. D. ANDRETTI, J. M. FOURNIER et A. WAIN TAL : X-ray powder diffraction study of the high pressure behaviour of uranium dioxide. *Journal de Physique Lettres*, 43(6):171–177, 1982.
- [30] M. IDIRI, T. LE BIHAN, S. HEATHMAN et J. REBIZANT : Behavior of actinide dioxides under pressure :  $\text{UO}_2$  and  $\text{ThO}_2$ . *Physical Review B*, 70:014113, 2004.
- [31] H. Y. GENG, Y. CHEN, Y. KANETA et M. KINOSHITA : Structural behavior of uranium dioxide under pressure by LSDA+U calculations. *Physical Review B*, 75(5):054111, 2007.
- [32] Jianguo YU, Ram DEVANATHAN et William J. WEBER : First-principles study of defects and phase transition in  $\text{UO}_2$ . *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21:435401, 2009.
- [33] Steeve GRÉAUX, Laurent GAUTRON, Denis ANDRAULT, Nathalie BOLFAN-CASANOVA, Nicolas GUIGNOT et Julien HAINES : Structural characterization of natural  $\text{UO}_2$  at pressures up to 82 GPa and temperatures up to 2 200 K. *American Mineralogist*, 93(7):1090–1098, 2008.
- [34] Salah Eddine BOULFELFEL, Dirk ZAHN, Oliver HOCHREIN, Yuri GRIN et Stefano LEONI : Low-dimensional sublattice melting by pressure : Superionic conduction in the phase interfaces of the fluorite-to-cotunnite transition of  $\text{CaF}_2$ . *Physical Review B*, 74(9):094106, 2006.
- [35] Julien HAINES, Jean-Michel LÉGER et O. SCHULTE : The high-pressure phase transition sequence from the rutile-type through to the cotunnite-type structure in. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 8:1631–1646, 1996.
- [36] Jean-Michel LÉGER et Julien HAINES : Crystal chemistry of the AX(2) compounds under pressure. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, 34(7-8):785–796, 1997.
- [37] Julien HAINES, Jean-Michel LÉGER et Sophie HOYAU : Second-order rutile-type to  $\text{CaCl}_2$ -type phase transition in beta- $\text{MnO}_2$  at high pressure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 56(7):965–973, 1995.
- [38] Severin AMELINCKX : Dislocations in ionic crystals. *Il Nuovo Cimento*, 2:569–599, 1958.

- [39] H. BLANK et Claudio RONCHI : Versetzungen in kubischen Uranoxiden [Dislocations dans les oxydes d'uranium cubiques]. *Journal of Nuclear Materials*, 31(1):1–12, mars 2010.
- [40] P. T. SAWBRIDGE et E. C. SYKES : Electrostatic charges on dislocations in uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*, 35:122–125, 1970.
- [41] K. H. G. ASHBEE et F. C. FRANK : Dislocations in the fluorite structure. *Philosophical Magazine*, 21(169):211–213, 1970.
- [42] W. A. BRANTLEY et C. L. BAUER : Geometric analysis of charged dislocations in the fluorite structure. *Physica Status Solidi*, 40:707–715, 1970.
- [43] W. L. PHILLIPS : Deformation and fracture processes in calcium fluoride single crystals. *Journal of the American Ceramic Society*, 44(10):499–506, 1961.
- [44] T. S. LIU et C. H. LI : Plasticity of Barium Fluoride Single Crystals. *Journal of Applied Physics*, 35(11):3325–3330, 1964.
- [45] R. N. KATZ et R. L. COBLE : Dislocation etch pits and evidence of room-temperature microplasticity in  $\text{SrF}_2$  single crystals. *Journal of Applied Physics*, 41(4):1871, 1970.
- [46] Anthony G. EVANS, C. ROY et P. L. PRATT : The role of grain boundaries in the plastic deformation of calcium fluoride. *Proceedings of the British Ceramic Society*, 1966.
- [47] R. BURN et G. T. MURRAY : Plasticity and dislocation etch pits in  $\text{CaF}_2$ . *Journal of the American Ceramic Society*, 45(5):251–252, 1962.
- [48] G. A. KEIG et R. L. COBLE : Mobility of edge dislocations in single-crystal calcium fluoride. *Journal of Applied Physics*, 39(13):6090–6095, 1968.
- [49] P. T. SAWBRIDGE et E. C. SYKES : Dislocation glide in  $\text{UO}_2$  single crystals at 1 600 °K. *Philosophical Magazine*, 24(187):33–53, 1971.
- [50] Ana ALAMO, Jean-Marc LEFÈBVRE et Jacques SOULLARD : Déformation plastique du bioxyde d'uranium : Observation des sous-structures de dislocations. *Journal of Nuclear Materials*, 75:145–153, 1978.
- [51] Jean-Marc LEFÈBVRE : *Contribution à l'étude de la déformation plastique d'une céramique de structure fluorite : le bioxyde d'Uranium*. Thèse de doctorat, Faculté des Sciences, Poitiers, 1976.
- [52] C. S. YUST et C. J. MCHARGUE : Dislocation substructures in deformed uranium dioxide single crystals. *Journal of Nuclear Materials*, 31(2):121–137, 1969.
- [53] Rolly-Jacques GABORIAUD, M. BOISSON et Jean GRILHÉ : Calculs d'énergie de faute d'empilement dans la structure fluorine. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 8:3499–3509, 1975.

- [54] Jacques SOULLARD : *Contribution à l'étude des défauts de structure dans le bioxyde d'uranium*. Thèse de doctorat, Faculté des sciences, Poitiers, 1976.
- [55] David C. PARFITT, Clare L. BISHOP, Mark R. WENMAN et Robin W. GRIMES : Strain fields and line energies of dislocations in uranium dioxide. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 22:175004, 2010.
- [56] Nhan-Duc MORELON, Dominique GHALEB, Jean-Marc DELAYE et Laurent VAN BRUTZEL : A new empirical potential for simulating the formation of defects and their mobility in uranium dioxide. *Philosophical Magazine*, 83(13):1533–1550, 2003.
- [57] C. S. YUST et J. T. A. ROBERTS : On the observation of lattice and grain boundary dislocations in  $\text{UO}_2$  deformed at high temperatures. *Journal of Nuclear Materials*, 48(3):317–329, 1973.
- [58] C. S. YUST et C. J. MCHARGUE : Model for the Deformation of Hyperstoichiometric  $\text{UO}_2$ . *Journal of the American Ceramic Society*, 56(3):161–164, 1973.
- [59] Jacques SOULLARD : Mise en évidence de boucles de dislocation imparfaites dans des échantillons de bioxyde d'uranium irradiés. *Journal of Nuclear Materials*, 78(1):125–130, 1978.
- [60] A. I. RYAZANOV, K. YASUDA, C. KINOSHITA et A. V. KLAPTSOV : Growth and instability of charged dislocation loops under irradiation in ceramic materials. *Journal of Nuclear Materials*, 307:918–923, 2002.
- [61] Jérôme JONNET : *A contribution to the understanding of the high-burnup structure formation in nuclear fuels*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, janvier 2007.
- [62] Jérôme JONNET, Thierry WISS, Dragos STAIUCU, B. REMY et J. REST : Growth mechanisms of interstitial loops in a-doped  $\text{UO}_2$  samples. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 266(12-13):3008–3012, 2008.
- [63] Gaël SATTONNAY, Frédérico GARRIDO et Lionel THOMÉ : Behaviour of helium in  $\text{UO}_2$  single crystals : a transmission electron microscopy investigation. *Philosophical Magazine Letters*, 84(2):109–115, 2004.
- [64] Paul P. EWALD : Die berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale [le calcul des potentiels optique et électrostatique d'un réseau]. *Annalen der Physik*, 369(3):253–287, 1921.
- [65] H. G. PETERSEN, H. G. DE LEEUW et Perram J. W. : Applied field simulations of stockmayer fluids. *Molecular Physics*, 66(3):637–645, 1989.
- [66] Dennis C. RAPAPORT : *The art of molecular dynamics simulation*. Cambridge University Press, 2<sup>e</sup> édition, 2004.

- [67] M. P. ALLEN et D. J. TILDESLEY : *Computer simulation of liquids*. Oxford University Press, 1989.
- [68] Ilian T. TODOROV et William SMITH : The DL\_POLY 4 manual. 2011.
- [69] Ulrich ESSMANN, Lalith PERERA, Max L. BERKOWITZ, Tom DARDEN, Hsing LEE et Lee G. PEDERSEN : A smooth particle mesh Ewald method. *Journal of Chemical Physics*, 103(19):8577–8593, 1995.
- [70] Yibing SHAN, John L. KLEPEIS, Michael P. EASTWOOD, Ron O. DROR et David E. SHAW : Gaussian split Ewald : a fast Ewald mesh method for molecular simulation. *Journal of Chemical Physics*, 122(4):054101, 2005.
- [71] Kevin GOVERS, Sergei LEMEHOV, Marc HOU et Marc VERWERFT : Comparison of interatomic potentials for  $\text{UO}_2$ . Part I : static calculations. *Journal of Nuclear Materials*, 366(1-2):161–177, 2007.
- [72] Kevin GOVERS, Sergei LEMEHOV, Marc HOU et Marc VERWERFT : Comparison of interatomic potentials for  $\text{UO}_2$ . Part II : molecular dynamics simulations. *Journal of Nuclear Materials*, 376(1):66–77, 2008.
- [73] S. I. POTASHNIKOV, A. S. BOYARCHENKOV, K. A. NEKRASOV et A. Ya. KUPRYAZHKIN : High-precision molecular dynamics simulation of  $\text{UO}_2$ - $\text{PuO}_2$  : pair potentials comparison in  $\text{UO}_2$ . *Journal of Nuclear Materials*, 419(1-3):217–225, 2011.
- [74] Aleksandr CHERNATYNSKIY, Charles FLINT, Susan B. SINNOTT et Simon R. PHILLPOT : Critical assessment of  $\text{UO}_2$  classical potentials for thermal conductivity calculations. *Journal of Materials Science*, 2012.
- [75] C. R. A. CATLOW : Point defect and electronic properties of uranium dioxide. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 353(1675):533–561, 1977.
- [76] P. SINDZINGRE et M. J. GILLAN : A molecular dynamics study of solid and liquid  $\text{UO}_2$ . *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 21:4017, 1988.
- [77] T. KARAKASIDIS et P. J. D. LINDAN : A comment on a rigid-ion potential for  $\text{UO}_2$ . *Journal of Physics : Condensed Matter*, 6:2965–2969, 1994.
- [78] K. YAMADA, K. KUROSAKI, M. UNO et S. YAMANAKA : Evaluation of thermal properties of mixed oxide fuel by molecular dynamics. *Journal of Alloys and Compounds*, 307(1):1–9, 2000.
- [79] C. B. BASAK, A. K. SENGUPTA et H. S. KAMATH : Classical molecular dynamics simulation of  $\text{UO}_2$  to predict thermophysical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 360(1-2):210–216, 2003.
- [80] Eugene YAKUB, Claudio RONCHI et Dragos STAICU : Molecular dynamics simulation of premelting and melting phase transitions in stoichiometric uranium dioxide. *Journal of Chemical Physics*, 127(9):094508, 2007.

- [81] Tatsumi ARIMA, Sho YAMASAKI, Yaohiro INAGAKI et Kazuya IDEMITSU : Evaluation of thermal properties of  $\text{UO}_2$  and  $\text{PuO}_2$  by equilibrium molecular dynamics simulations from 300 to 2000 K. *Journal of Alloys and Compounds*, 400:43–50, 2005.
- [82] Julian D. GALE et Andrew L. ROHL : The General Utility Lattice Program (GULP). *Molecular Simulation*, 29(5):291–341, 2003.
- [83] Glenn J. MARTYNA, Mark E. TUCKERMAN, Douglas J. TOBIAS et Michael L. KLEIN : Explicit reversible integrators for extended systems dynamics. *Molecular Physics*, 87(5):1117–1157, 1996.
- [84] Michele PARRINELLO et Aneesur RAHMAN : Crystal structure and pair potentials : A molecular-dynamics study. *Physical Review Letters*, 45(14):1196–1199, 1980.
- [85] C. L. KELCHNER, Steve J. PLIMPTON et J. C. HAMILTON : Dislocation nucleation and defect structure during surface indentation. *Physical Review B*, 58(17):11085–11088, 1998.
- [86] J. Dana HONEYCUTT et Hans C. ANDERSEN : Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters. *Journal of Physical Chemistry*, 91(19):4950–4963, 1987.
- [87] Norbert LÜMMEN et Thomas KRASKA : Common neighbour analysis for binary atomic systems. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 15(3):319–334, 2007.
- [88] Helio TSUZUKI, Paulo S. BRANICIO et José P. RINO : Structural characterization of deformed crystals by analysis of common atomic neighborhood. *Computer Physics Communications*, 177(6):518–523, 2007.
- [89] Rudolph CLAUSIUS : On a mechanical theorem applicable to heat. *Philosophical Magazine*, 40(265):122–127, 1870.
- [90] Kin S. CHEUNG et Sidney YIP : Atomic-level stress in an inhomogeneous system. *Journal of Applied Physics*, 70(10):5688, 1991.
- [91] J. H. IRVING et John G. KIRKWOOD : The statistical mechanical theory of transport processes. IV. the equations of hydrodynamics. *Journal of Chemical Physics*, 18(6):817, 1950.
- [92] J. F. LUTSKO : Stress and elastic constants in anisotropic solids : Molecular dynamics techniques. *Journal of Applied Physics*, 64(3):1152, 1988.
- [93] J. CORMIER, J. M. RICKMAN et T. J. DELPH : Stress calculation in atomistic simulations of perfect and imperfect solids. *Journal of Applied Physics*, 89:99, 2001.

- [94] Robert J. HARDY : Formulas for determining local properties in molecular-dynamics simulations : Shock waves. *Journal of Chemical Physics*, 76(1):622, 1982.
- [95] Edmund B. WEBB III, Jonathan A. ZIMMERMAN et Steven C. SEEL : Re-consideration of continuum thermomechanical quantities in atomic scale simulations. *Mathematics and Mechanics of Solids*, 13(3-4):221–266, 2008.
- [96] Jonathan A. ZIMMERMAN, Edmund B. WEBB III, J. J. HOYT, Reese E. JONES, P. A. KLEIN et Douglas J. BAMMANN : Calculation of stress in atomistic simulation. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 12:319–332, 2004.
- [97] Jonathan A. ZIMMERMAN, Douglas J. BAMMANN et Huajian GAO : Deformation gradients for continuum mechanical analysis of atomistic simulations. *International Journal of Solids and Structures*, 46(2):238–253, 2009.
- [98] A. Ian MURDOCH : On Molecular Modelling and Continuum Concepts. *Journal of Elasticity*, 100(1-2):33–61, 2010.
- [99] P. M. GULLETT, M. F. HORSTEMEYER, M. I. BASKES et H. FANG : A deformation gradient tensor and strain tensors for atomistic simulations. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 16(1):015001, 2007.
- [100] Z. S. BASINSKI, M. S. DUESBERY et R. TAYLOR : Influence of shear stress on screw dislocations in a model sodium lattice. *Canadian Journal of Physics*, 49(16), 1971.
- [101] T. J. DELPH : Local stresses and elastic constants at the atomic scale. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 461(2058):1869–1888, 2005.
- [102] Jonathan A. ZIMMERMAN, Reese E. JONES et Jeremy A. TEMPLETON : A material frame approach for evaluating continuum variables in atomistic simulations. *Journal of Computational Physics*, 229(6):2364–2389, 2010.
- [103] N. ZOTOV : Review of relationships between different strain tensors. *Acta Crystallographica*, pages 627–628, 1990.
- [104] H. T. STOKES, D. M. HATCH et B. J. CAMPBELL : *Isotropy*, 2007.
- [105] Ju LI : AtomEye : an efficient atomistic configuration viewer. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 11(2):173, 2003.
- [106] Tapan G. DESAI, Pankaj NERIKAR et Blas P. UBERUAGA : The role of grain boundary structure in stress-induced phase transformation in UO<sub>2</sub>. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 17(6):064001, 2009.

- [107] X. GONZE, B. AMADON, P.-M. ANGLADE, J.-M. BEUKEN, F. BOTTIN, P. BOULANGER, F. BRUNEVAL, D. CALISTE, R. CARACAS, M. COTE, T. DEUTSCH, L. GENOVESE, P. GHOSEZ, M. GIANTOMASSI, S. GOEDERCKER, D. R. HAMANN, P. HERMET, F. JOLLET, G. JOMARD, S. LEROUX, M. MANCINI, S. MAZEVET, M. J. T. OLIVEIRA, G. ONIDA, Y. POUILLON, T. RANGEL, G. M. RIGNANESE, D. SANGALLI, R. SHALTAFA, M. TORRENT, M. J. VERSTRAETE, G. ZERAH et J. W. ZWANZIGER : ABINIT : first-principles approach to material and nanosystem properties. *Computer Physics Communications*, 180(12):2582–2615, 2009.
- [108] J. P. PERDEW, K. BURKE et M. ERNZERHOF : Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18):3865–3868, 1996.
- [109] Boris DORADO, Bernard AMADON, Michel FREYSS et Marjorie BERTOLUS : DFT plus U calculations of the ground state and metastable states of uranium dioxide. *Physical Review B*, 79(23), 2009.
- [110] F. JOLLET, G. JOMARD, B. AMADON, J. P. CROCOMBETTE et D. TORUMBA : Hybrid functional for correlated electrons in the projector augmented-wave formalism : Study of multiple minima for actinide oxides. *Physical Review B*, 80(23), 2009.
- [111] Tapan G. DESAI et Blas P. UBERUAGA : Stress-induced phase transformation in nanocrystalline  $\text{UO}_2$ . *Scripta Materialia*, 60(10):878–881, 2009.
- [112] Thi X. T. SAYLE et Dean C. SAYLE : Elastic deformation in ceria nanorods via a fluorite-to-rutile phase transition. *ACS Nano*, 4(2):879–886, 2010.
- [113] Julien HAINES et Jean-Michel LÉGER : Phase transitions in ruthenium dioxide up to 40 GPa : mechanism for the rutile-to-fluorite phase transformation and a model for the high-pressure behavior of stishovite  $\text{SiO}_2$ . *Physical Review B*, 48(18):13344–13350, 1993.
- [114] J. B. WACHTMAN JR, M. L. WHEAT, H. J. ANDERSON et J. L. BATES : Elastic constants of single crystal  $\text{UO}_2$  at 25° C. *Journal of Nuclear Materials*, 16(1):39–41, 1965.
- [115] O. G. BRANDT et C. T. WALKER : Ultrasonic attenuation and elastic constants for uranium dioxide. *Physical Review*, 170(2), 1968.
- [116] I. J. FRITZ : Elastic properties of  $\text{UO}_2$  at high pressure. *Journal of Applied Physics*, 47(10):4353, 1976.
- [117] K. CLAUSEN, W. HAYES, M. T. HUTCHINGS, J. E. MACDONALD, R. OSBORN et P. G. SCHNABEL : Investigation of oxygen disorder, thermal parameters, lattice vibrations and elastic constants of  $\text{UO}_2$  and  $\text{ThO}_2$  at temperatures up to 2 930 K. *Revue de Physique Appliquée*, 19(9):719–722, 1984.

- [118] A. J. DEVEY : First principles calculation of the elastic constants and phonon modes of  $\text{UO}_2$  using GGA+U with orbital occupancy control. *Journal of Nuclear Materials*, 412(3):301–307, 2011.
- [119] J. TURLEY et G. SINES : The anisotropy of Young’s modulus, shear modulus and Poisson’s ratio in cubic materials. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 4:264–271, 1971.
- [120] Waldemar VOIGT : *Lehrbuch der Kristallphysik [Manuel de physique du cristal]*. B.G. Teubner, 1928.
- [121] A. REUSS : Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle [Calcul de la limite d’écoulement de polycristaux à partir de l’état de plasticité de monocristaux]. *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, 9(1):49–58, 1929.
- [122] R. HILL : The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 65:349, 1952.
- [123] Vlado A. LUBARDA : New estimates of the third-order elastic constants for isotropic aggregates of cubic crystals. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 45(4):471–490, 1997.
- [124] Rémi DINGREVILLE : *Modeling and characterization of the elastic behavior of interfaces in nanostructured materials : From an atomistic description to a continuum approach*. Thèse de doctorat, Georgia Institute of Technology, 2007.
- [125] J. D. ESHELBY : The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems. *Proceedings of the Royal Society of London, series A—Mathematical and Physical Sciences*, 241(1226):376–396, 1957.
- [126] J. W. CHRISTIAN et V. VITEK : Dislocations and stacking faults. *Reports on Progress in Physics*, 33:307, 1970.
- [127] G. FONTAINE : Dissociation des dislocations sur les plans (110) dans les cristaux ioniques du type NaCl. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 29(2):209–214, 1968.
- [128] K. H. G. ASHBEE : Stacking faults in uranium dioxide. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 280(1380):37–46, 1964.
- [129] Xiao-Zhi WU, Rui WANG, Shao-Feng WANG et Qun-Yi WEI : *Ab initio* calculations of generalized-stacking-fault energy surfaces and surface energies for FCC metals. *Applied Surface Science*, 256(21):6345–6349, août 2010.
- [130] Jean-Marc LEFÈBVRE, Jacques SOULLARD, Rolly-Jacques GABORIAUD et Jean GRILHÉ : Calcul d’énergie de fautes d’empilement dans le dioxyde d’uranium. *Journal of Nuclear Materials*, 60(1):59–65, 1976.

- [131] Rolly-Jacques GABORIAUD, M. BOISSON et Jean GRILHÉ : Shell model calculation of stacking fault energies in the fluorite structure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 38(4):401–405, 1977.
- [132] Vasily V. BULATOV et Wei CAI : *Computer simulations of dislocations*. Oxford Series on Material Modelling. Oxford University Press, 2006.
- [133] Wei CAI, Vasily V. BULATOV, Jinpeng CHANG, Ju LI et Sidney YIP : Periodic image effects in dislocation modelling. *Philosophical Magazine*, 83(5):539–567, 2003.
- [134] K. CLAUSEN, W. HAYES, J. E. MACDONALD, R. OSBORN et M. T. HUTCHINGS : Observation of oxygen Frenkel disorder in uranium dioxide above 2000 K by use of neutron-scattering techniques. *Physical Review Letters*, 52(14):1238–1241, 1984.
- [135] Alexander STUKOWSKI et Karsten ALBE : Dislocation detection algorithm for atomistic simulations. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 18(2):025016, 2010.
- [136] Alexander STUKOWSKI et Karsten ALBE : Extracting dislocations and non-dislocation crystal defects from atomistic simulation data. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 18(8):085001, 2010.