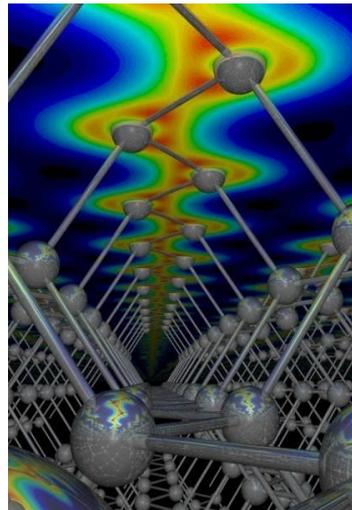


Conseil Scientifique IPNO 12-13 février 2018

Activité : Modélisation moléculaire



Groupe de radiochimie

Présentation

Jérôme Roques

Maître de conférences à l'Université Paris-Sud

Enseignements:

L1 au M2 / prépa / école d'ingénieur

- Chimie quantique
- Atomistique
- Modélisation moléculaire
- ...

Recherche:

Modélisation moléculaire

(Groupe de radiochimie)

- Complexation actinides/ligands
- Simulation de la diffusion dans les solides
- Interactions aux interfaces solides/liquides

Responsabilité administrative :

Directeur des études de la première années PCST

(Physique, Chimie et Sciences de la Terre)

- 250 étudiants
- 120 enseignants

Jérôme Roques

Maître de conférences à l'Université Paris-Sud

Enseignements:

L1 au M2 / prépa / école d'ingénieur

- Chimie quantique
- Atomistique
- Modélisation moléculaire
- ...

Recherche:

Modélisation moléculaire

(Groupe de radiochimie)

- Complexation actinides/ligands
- **Simulation de la diffusion dans les solides**
- **Interactions aux interfaces solides/liquides**

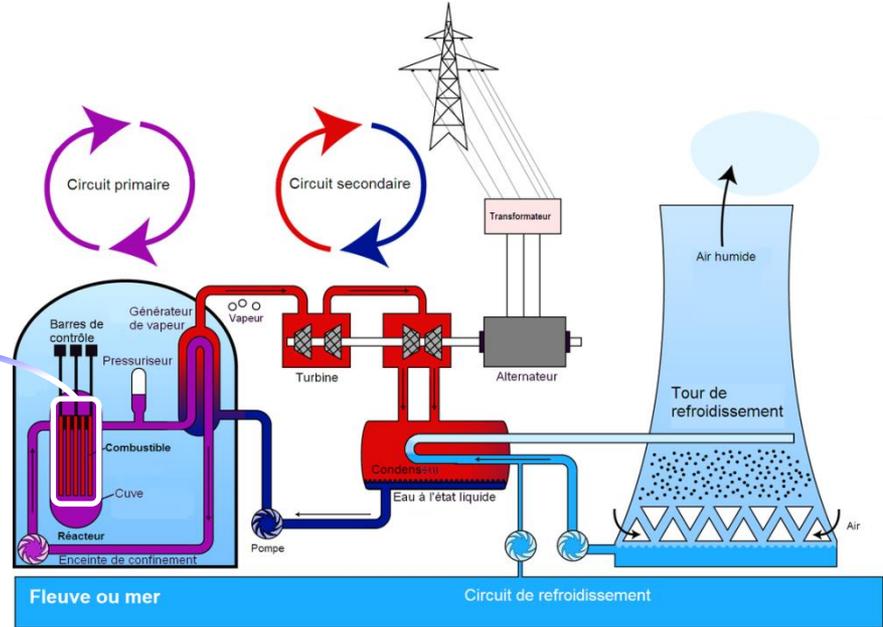
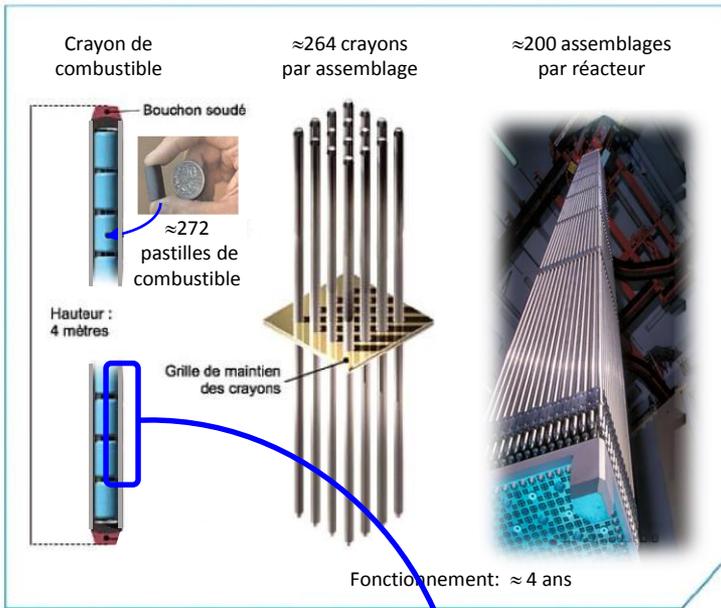
Responsabilité administrative :

Directeur des études de la première années PCST

(Physique, Chimie et Sciences de la Terre)

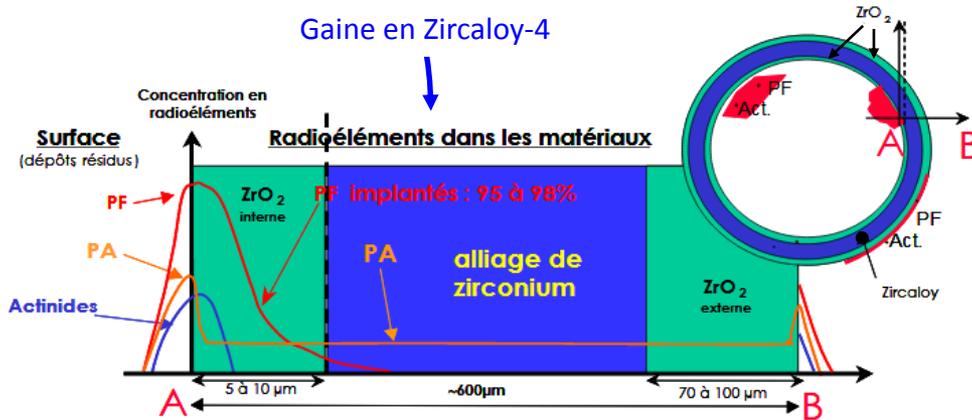
- 250 étudiants
- 120 enseignants

Contexte



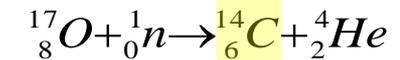
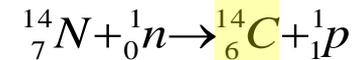
Réacteur à Eau Pressurisée (REP)

Gaine en Zircaloy-4



Schematic representation of the location of radionuclides in hulls [AND 2005].

Formation de ¹⁴C par activation neutronique dans la gaine



Zircaloy-4 → (Zr: 98,23 % , Sn: 1,45 % , Fe: 0,21 % , Cr: 0,1 % , Hf: < 0,01 %)

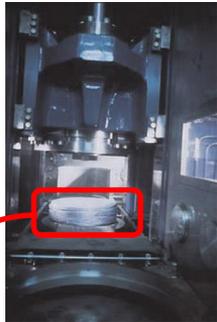
Contexte

☀ Depuis 2002, lors du traitement du combustible usé à la Hague:



Gaines cisillées puis broyées (coques)

Compactage sous forme de galettes



Placées dans un conteneur en acier



Colis Standard de Déchets Compactés (CSD-C)

Conteneur (MAVL compactés) :

- dimension : h = 1,335 m, d = 43cm
- matériau : acier inoxydable
- masse : 92,5 kg

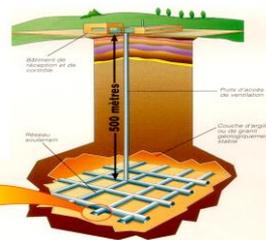
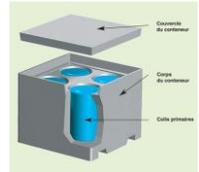
Volume du colis : 183 litres

Masse moyenne du colis : 700 kg

Perspective : stockage en couche géologique profonde.

→ Étude du relâchement des radioéléments après altération des colis par corrosion au contact de l'eau.

→ **Etude de la diffusion du ^{14}C**



Entreposage à La Hague



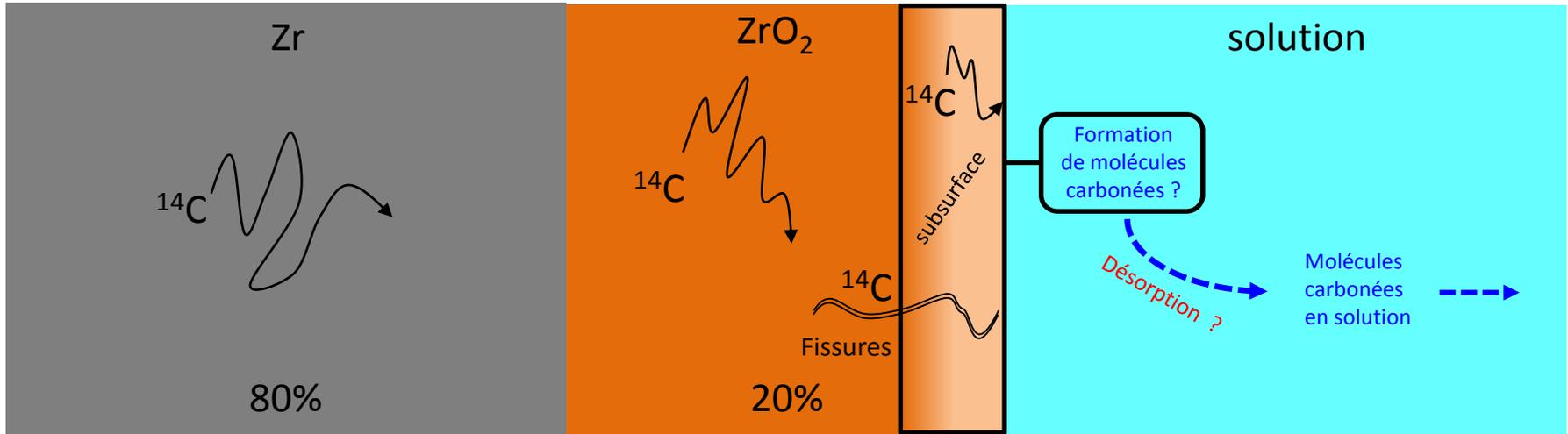
Entrepôt de coques compactées (ECC)

- capacité: 24000 colis
- production : 850 colis /an

Étapes de l'étude



► Le ^{14}C peut-il diffuser vers la phase liquide ?

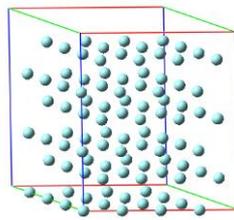


- ✓ Q1 : Le carbone peut-il diffuser dans un cristal de zirconium ?
- ✓ Q2 : Quel est l'effet des lacunes sur sa diffusion ?
- ✓ Q3 : Le carbone peut-il diffuser dans un cristal de ZrO_2 ?
- ✓ Q4 : Quel est l'effet des lacunes sur sa diffusion ?
- ✓ Q5 : Le carbone de sub-surface peut-il migrer plus facilement vers l'interface ZrO_2 /eau ?
- ✓ Q6 : Quelle est l'influence des fissures sur la diffusion du carbone ?
- ✓ Q7 : Mécanismes de formation des molécules carbonées à l'interface solide/liquide ?
- ✓ Q8 : Simulation des énergies de désorption ?

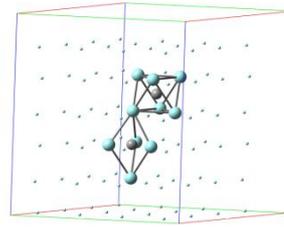
Résumé de l'approche multi-échelle développée pour calculer D(T)

Echelle atomique : modèle périodique + DFT

Modélisation de la structure cristalline



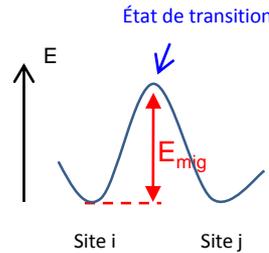
Insertion du
carbone



Identification
des sites

- ✗ Nombre de sites
- ✗ Environnement
- ✗ Stabilités
- ✗ Connexions entre sites voisins

Chemin d'énergie minimum entre sites voisins (NEB)



✗ $E_{migration}$

✗
$$v^* = \frac{\prod_{i=1}^{3N-3} \nu_i}{\prod_{i=1}^{3N-4} \nu_i}$$

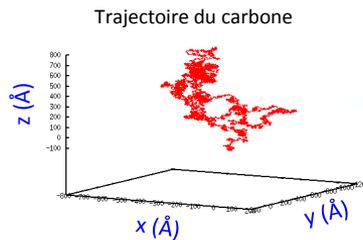
(Fréquences d'attaque)

Probabilités
de saut

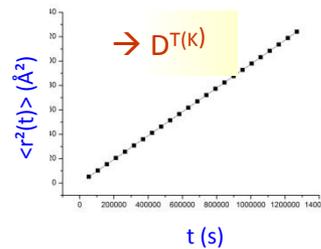
$$\Gamma = v^* \exp\left[-\frac{E_{mig}}{k_B T}\right]$$

Echelle macroscopique: Monté Carlo cinétique

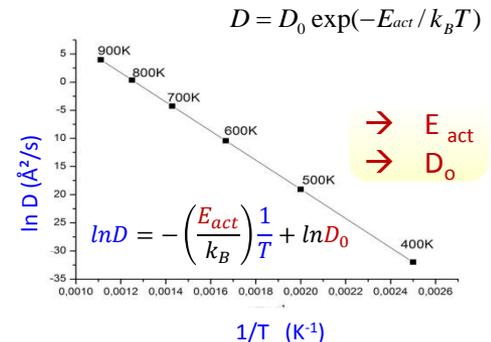
Monte Carlo
Cinétique



Déplacement
carré moyen
 $\langle r^2(t) \rangle = 6Dt$



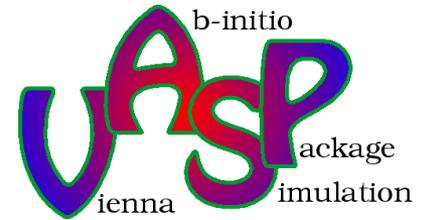
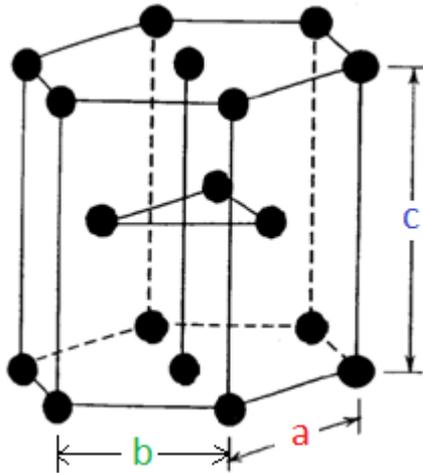
Calcul de D en
fonction de T



Modélisation de la diffusion du carbone dans le zirconium

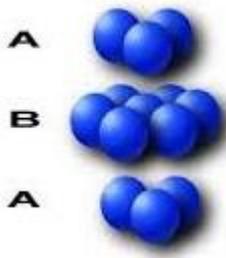
Modélisation d'une structure de Zirconium

Structure Hexagonale compacte



Paramètres de calcul:

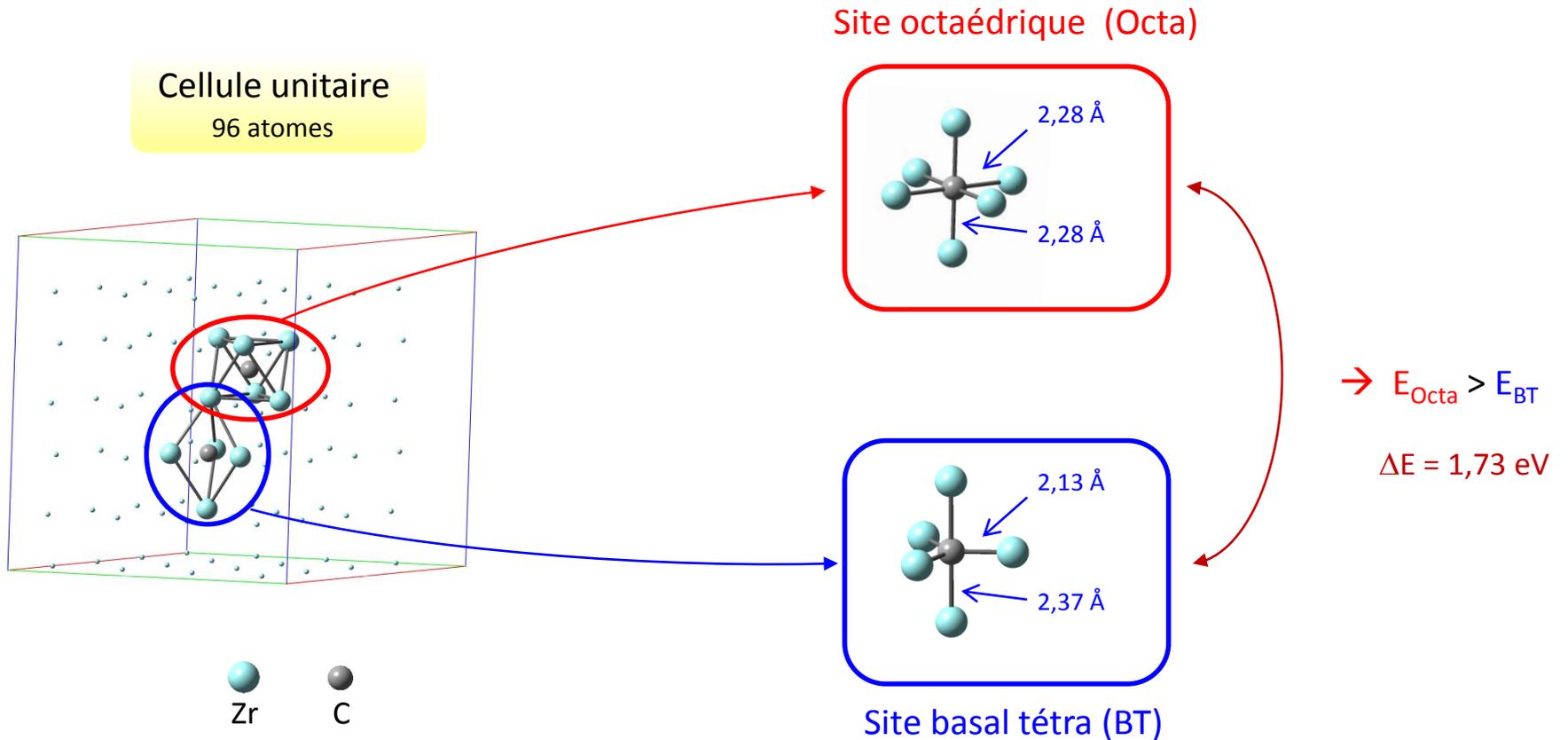
- PW91
- 4 électrons de valence
- $E_{\text{coupure}} = 400 \text{ eV}$
- Maillage en points k: $11 \times 11 \times 11$
- $E_{\text{cohésion}} = (E_{\text{totale}} - E_{\text{atome}} * N_{\text{atome}}) / N_{\text{atome}}$



	$E_{\text{cohésion}}$ (eV)	a et b (Å):	c (Å):
DFT	6,54	3,23	5,17
Exp (Kittel)	6,49	3,23	5,15

➡ Bon accord avec les résultats expérimentaux

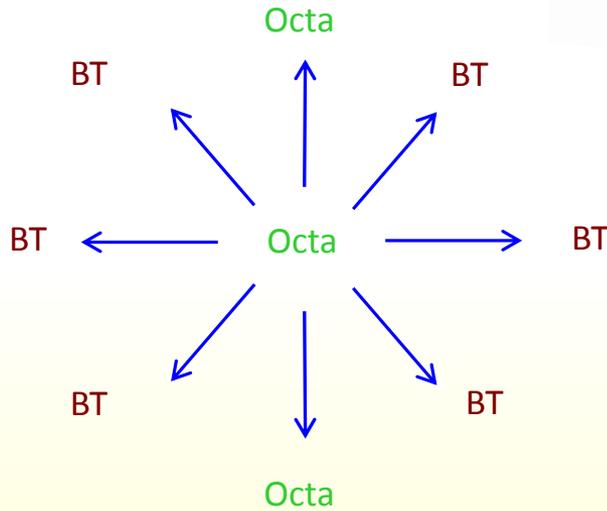
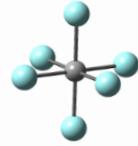
Insertion du Carbone dans Zr



➡ Deux sites interstitiels possibles pour le carbone

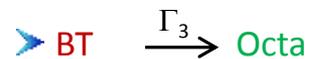
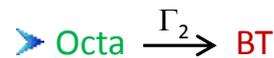
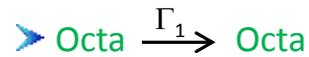
Sauts atomiques possibles

Carbone dans site **Octa**

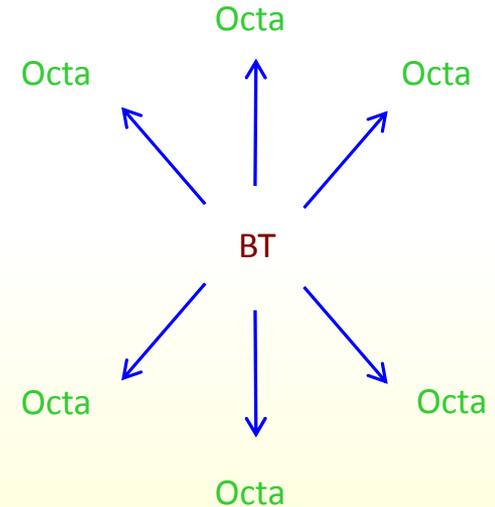
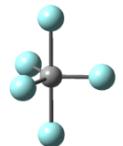


→ Sauts possibles vers:
➡ 2 sites Octa
➡ 6 sites BT

3 migrations possibles:



Carbone dans site **BT**



→ Sauts possibles vers:
➡ 6 sites Octa

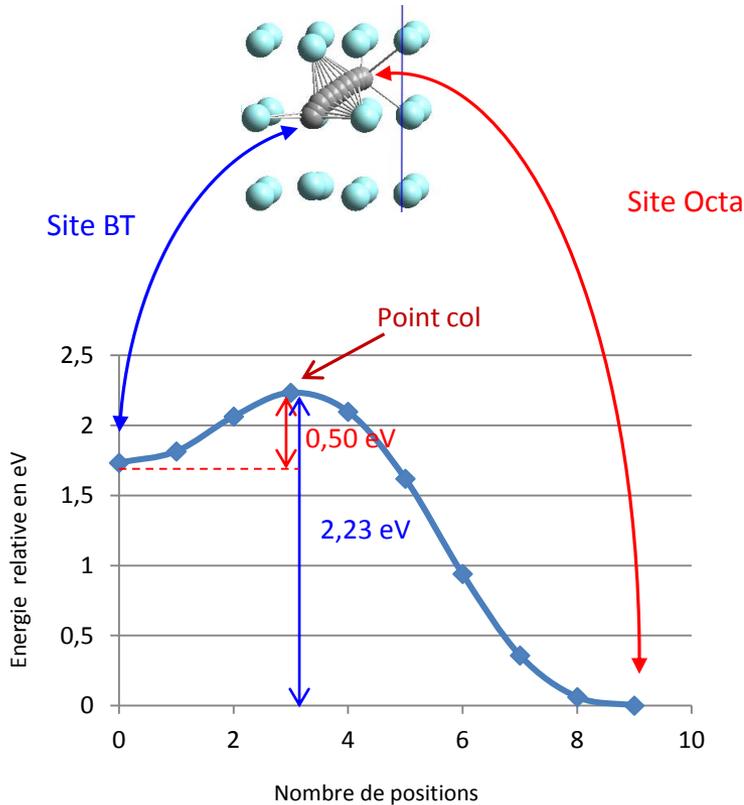
↗ Calcul des énergies de migration (E_{mig})
↗ Calcul des fréquences d'attaques (ν^*)

Probabilités de saut entre sites voisins ($\Gamma_{i \rightarrow j}$)

↳ Nudged Elastic Band Method (NEB)

Calcul des énergies d'activation entre deux sites voisins (NEB)

Migration entre BT et Octa



Fréquences d'attaque

$$\nu_{ij}^* = \frac{\prod \nu_{site i}}{3N} \frac{3N-1}{\prod \nu_{col}}$$

$$\nu_{BT \rightarrow Octa}^* = 6,25 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

$$\nu_{Octa \rightarrow BT}^* = 8,47 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

Energies de migration

$$E_{mig}^{i \rightarrow j} = E_{col} - E_{site i}$$

$$E_{mig}^{BT \rightarrow Octa} = 0,50 \text{ eV}$$

$$E_{mig}^{Octa \rightarrow BT} = 2,23 \text{ eV}$$

$$\Gamma_{site i \rightarrow site j} = \nu_{site i \rightarrow site j}^* \exp\left(-\frac{E_{mig}^{site i \rightarrow site j}}{k_B T}\right)$$

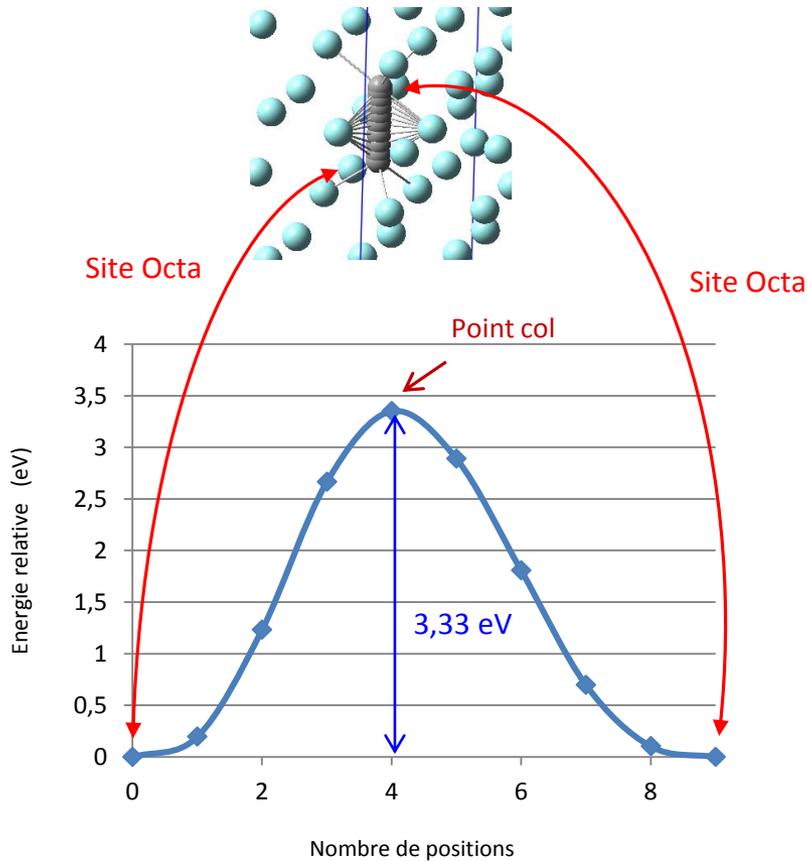
Probabilités de saut

$$\Gamma_{BT \rightarrow Octa} = 6,25 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{0,50}{k_b \cdot T}\right)$$

$$\Gamma_{Octa \rightarrow BT} = 8,47 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{2,23}{k_b \cdot T}\right)$$

Calcul des énergies d'activation entre deux sites voisins (NEB)

Migration entre Octa et Octa



Fréquence d'attaque

$$v_{Octa \rightarrow Octa}^* = 1,14 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

Energie de migration

$$E_{mig}^{Octa \rightarrow Octa} = 3,33 \text{ eV}$$

A diagram shows a 4x4 grid of blue dots representing a lattice. Two arrows, one yellow and one orange, point towards a central box containing the transition state equation for the migration rate.

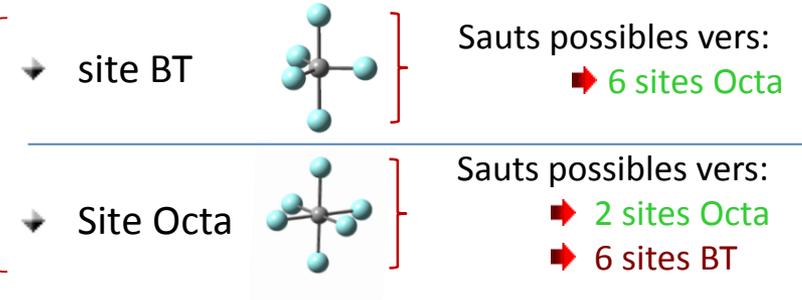
$$\Gamma_{site\ i \rightarrow\ site\ j} = v_{site\ i \rightarrow\ site\ j}^* \exp\left(-\frac{E_{mig}^{site\ i \rightarrow\ site\ j}}{k_B T}\right)$$

Probabilité de saut

$$\Gamma_{Octa \rightarrow Octa} = 1,14 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{3,33}{k_b \cdot T}\right)$$

Bilan de l'étape 1: approche « atomique »

✗ Deux sites interstitiels possibles pour le carbone



Sauts possibles	$E_{\text{migration}}$ (eV)	Fréquences d'attaques (s^{-1})	Probabilités de sauts
Octa → Octa	3,35	$1,14 \cdot 10^{13}$	$\Gamma_{\text{Octa} \rightarrow \text{Octa}} = 1,14 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{3,33}{k_b \cdot T}\right)$
Octa → BT	2,23	$8,47 \cdot 10^{12}$	$\Gamma_{\text{Octa} \rightarrow \text{BT}} = 8,47 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{2,23}{k_b \cdot T}\right)$
BT → Octa	0,50	$6,25 \cdot 10^{12}$	$\Gamma_{\text{BT} \rightarrow \text{Octa}} = 6,25 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{0,50}{k_b \cdot T}\right)$

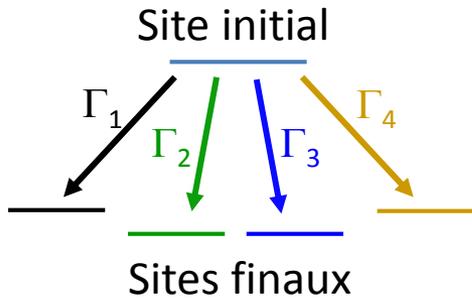


Etape 2: Simulation à l'échelle « macroscopique »

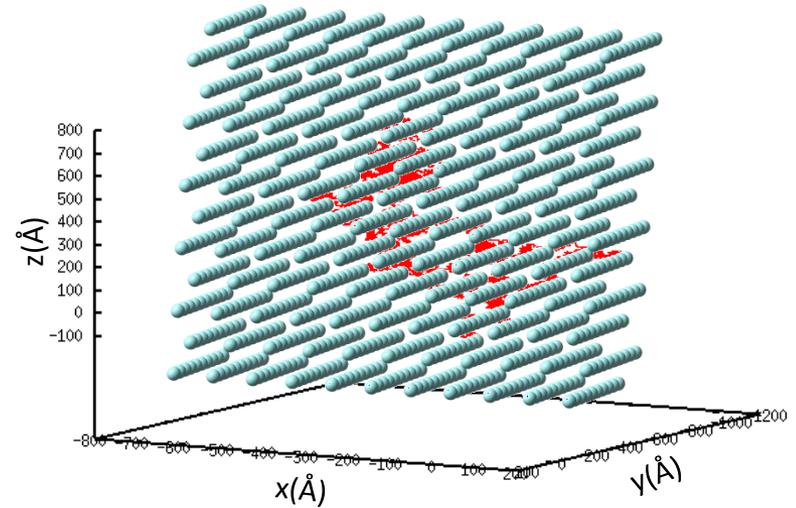
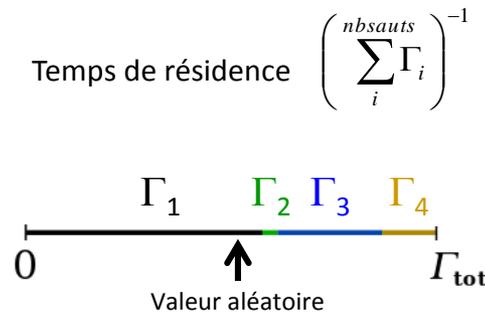
Monte Carlo Cinétique

✦ Principe du Monte Carlo Cinétiques:

À chaque pas de simulation, le carbone dispose de plusieurs sites accessibles



la probabilité que le système évolue vers l'état i est proportionnelle à Γ_i .



Trajectoire du carbone à $T=900K$

Choix de l'état final :



une variable aléatoire est tirée entre 0 et Γ_{tot}

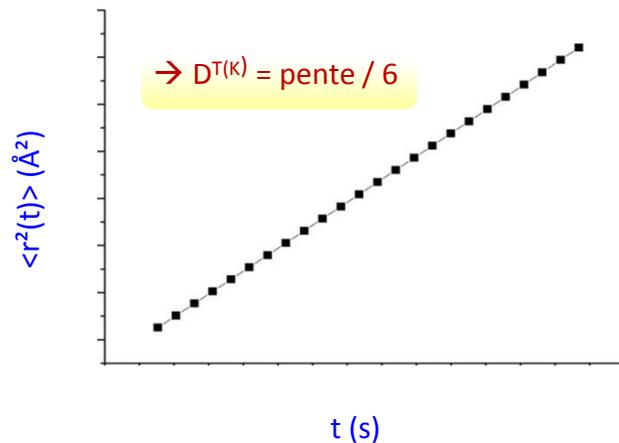
$n=10^5$ pas de simulation

Monte Carlo Cinétique

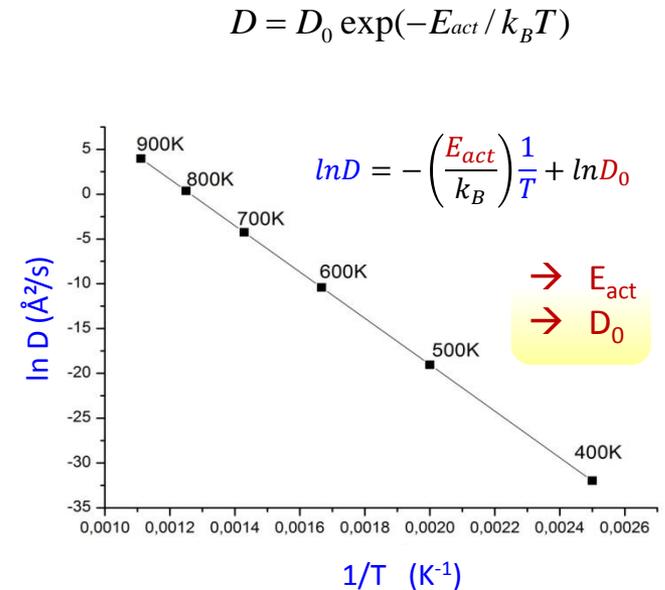
✳ Calcul du coefficient de diffusion :

Einstein : le déplacement carré moyen est linéaire en fonction du temps à T(K) :

$$\langle r(t)^2 \rangle = 6D t$$



Calcul de D
pour plusieurs T



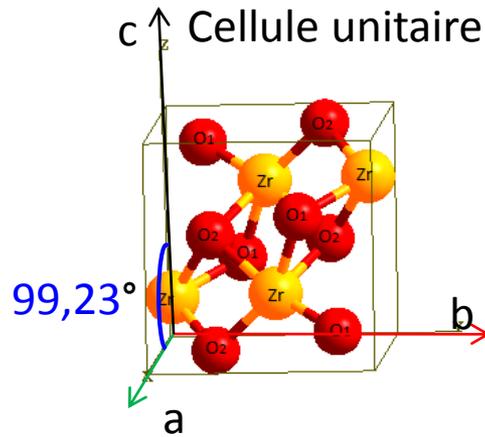
$$D = 6.02 \times 10^{-7} \text{ (m}^2/\text{s)} \exp -\frac{2.23 \text{ (eV)}}{K_b T \text{ (K)}}$$

Exemple : À 50°C et temps = 100000 ans \rightarrow diffusion du carbone < 1 nm

\rightarrow pas de diffusion dans le zirconium pur

Modélisation de la diffusion du carbone dans la zircon monoclinique

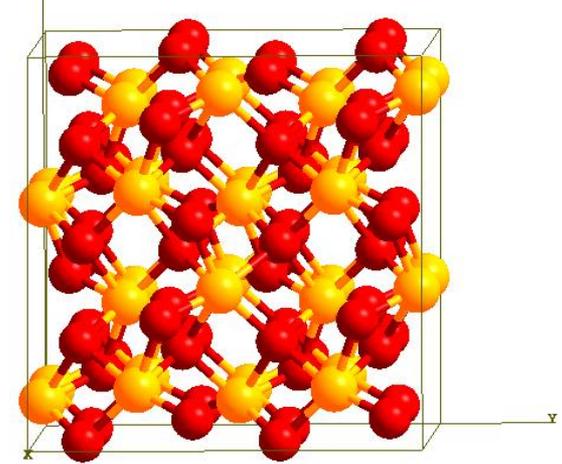
Modélisation d'une structure de la zircone monoclinique



2 x 2 x 2

approche périodique
sur a, b, c

modèle d'étude : 96 atomes



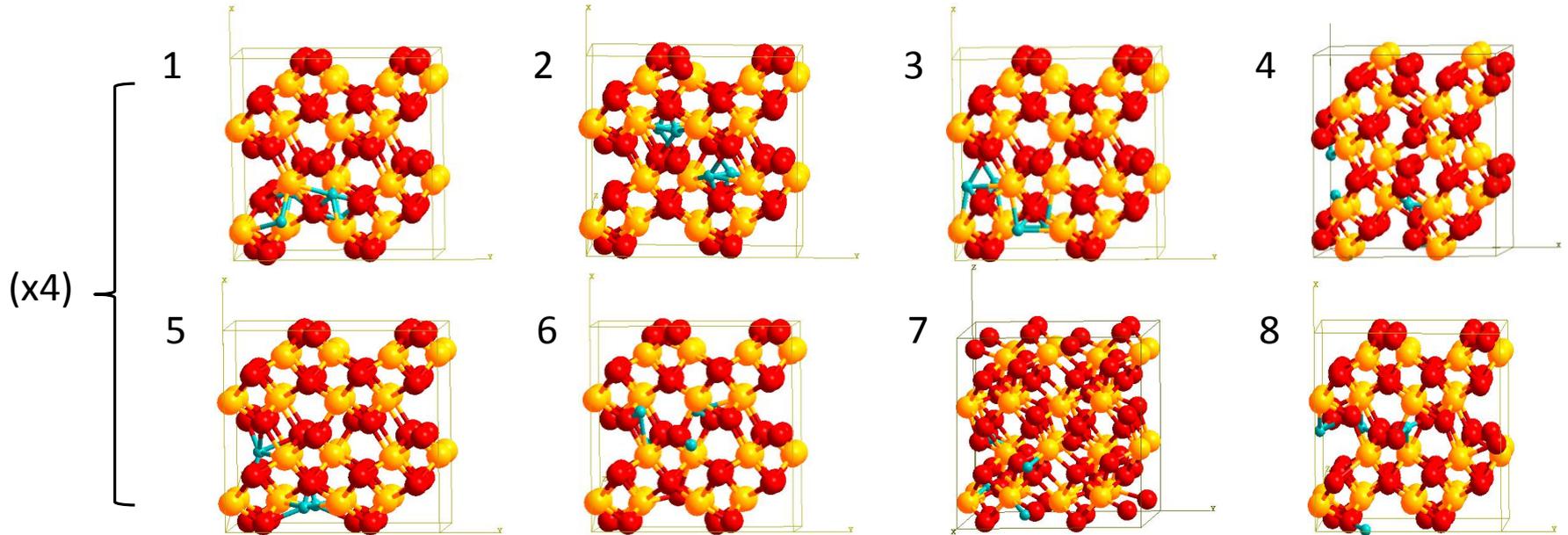
paramètres	DFT	Exp ¹
a(A)	5,20	5,15
b/a	1,01	1,01
c/a	1,03	1,03

➔ Bon accord avec les résultats expérimentaux

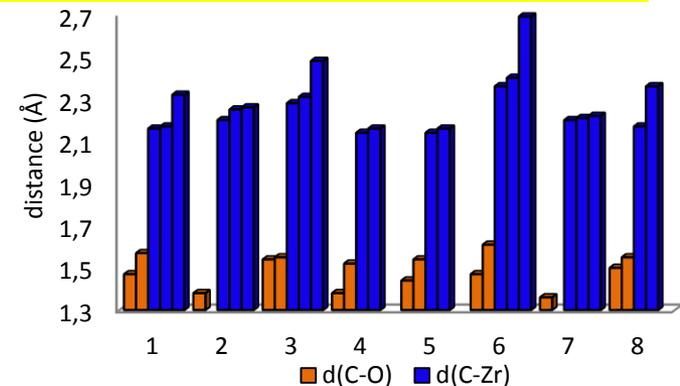
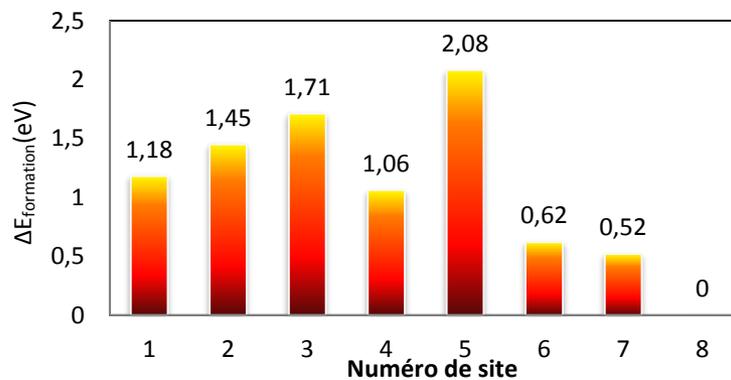
*1 A,S, Foster, V,B, Sulimov, F,L, Gejo, A,L, Shluger, R,M, Nieminen, *Phys, Rev, B* 64, 224108, (2001)

Insertion du Carbone dans ZrO_2

- 8 types de site interstitiels possibles
- Pour chaque type de site, il y a 4 positions identiques dans la cellule unitaire



$$E_{formation} = E_{totale}(\text{super cellule} + C) - E_{totale}(\text{super cellule}) - E(C \text{ diamant})$$

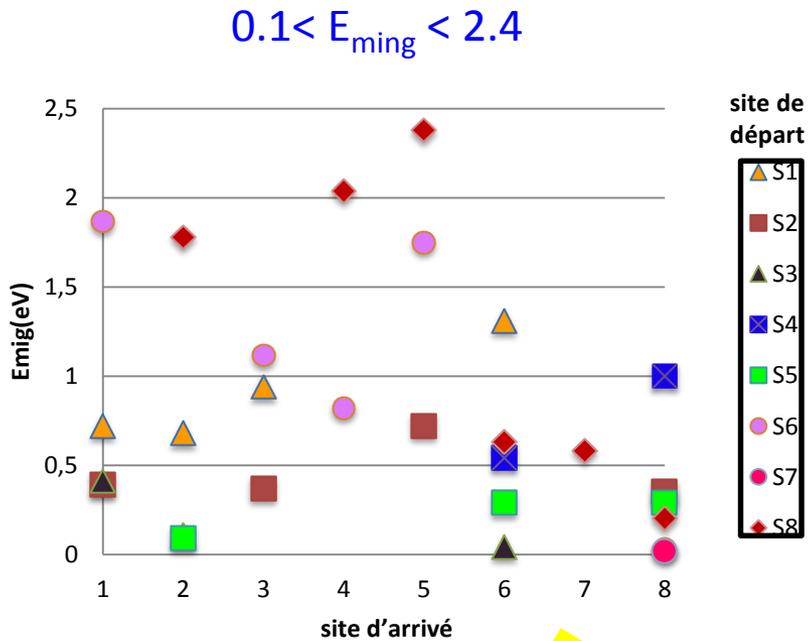


Bilan de l'étape 1 : approche « atomique »

Identification des sauts atomiques possibles entre les sites voisins

→ 28 sauts possibles

Energies de migration E_{mig} pour les sauts possibles

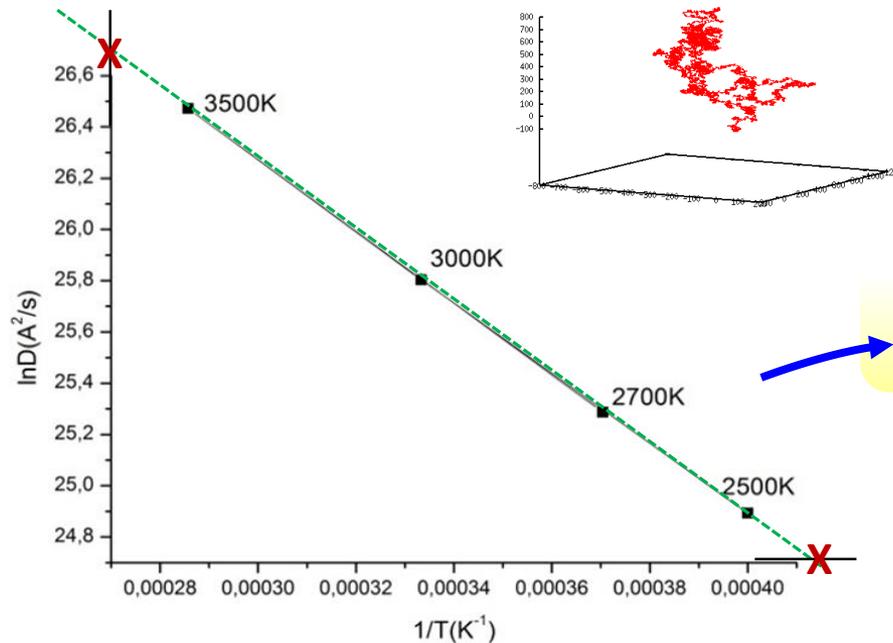


fréquences d'attaque ν

Fréquence ($10^{13} s^{-1}$)	1	2	3	4	5	6	7	8
1	1,35	3,48	2,22	X	X	1,42	X	X
2	3,15	X	0,30	X	0,22	X	X	2,21
3	1,00	0,18	X	X	X	1,58	X	X
4	X	X	X	X	X	2,72	X	2,35
5	X	0,29	X	X	X	0,615	X	1,45
6	0,95	X	2,36	1,66	0,42	X	X	0,89
7	X	X	X	X	X	X	X	1,53
8	X	2,24	X	1,37	1,14	1,03	1,24	0,64

$$\Gamma_{site\ i \rightarrow\ site\ j} = \nu_{site\ i \rightarrow\ site\ j}^* \exp\left(-\frac{E_{mig}^{site\ i \rightarrow\ site\ j}}{k_B T}\right)$$

Coefficients de diffusion en fonction de T(K):



$$D = 1.6 \times 10^{-7} \text{ (m}^2/\text{s)} \exp\left(-\frac{1.19 \text{ (eV)}}{K_b T \text{ (K)}}\right)$$

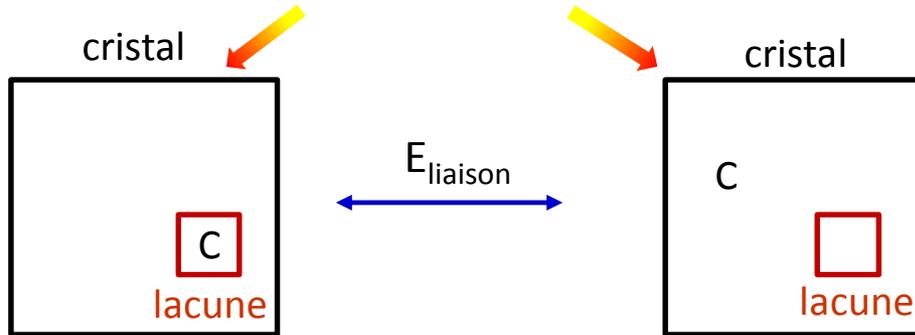
Exemple : À 50°C et temps = 100000 ans → diffusion du carbone ≈ 300 nm
→ Diffusion extrêmement faible dans ZrO_2

Effet des défauts ponctuels sur la diffusion du carbone dans Zr et ZrO₂

Effet des lacunes ponctuelles

Energie de liaison du Carbone :

$$\Delta E = E_{C_{\text{substitution}}} - E_{C_{\text{interstitie l}}}$$



$\Delta E > 0 \rightarrow E_{C_{\text{interstitie l}}} \text{ plus stable}$
 $\Delta E < 0 \rightarrow E_{C_{\text{substitution}}} \text{ plus stable}$

☀ Dans Zr :

• lacune en Zr : $\Delta E = 3,19 \text{ eV}$

→ Le carbone est plus stable dans la position interstitielle.

→ pas d'effet des défauts sur la diffusion

☀ Dans ZrO_2 :

• lacune en O : $\Delta E_{\text{liaison}} = -3,20 \text{ eV}$

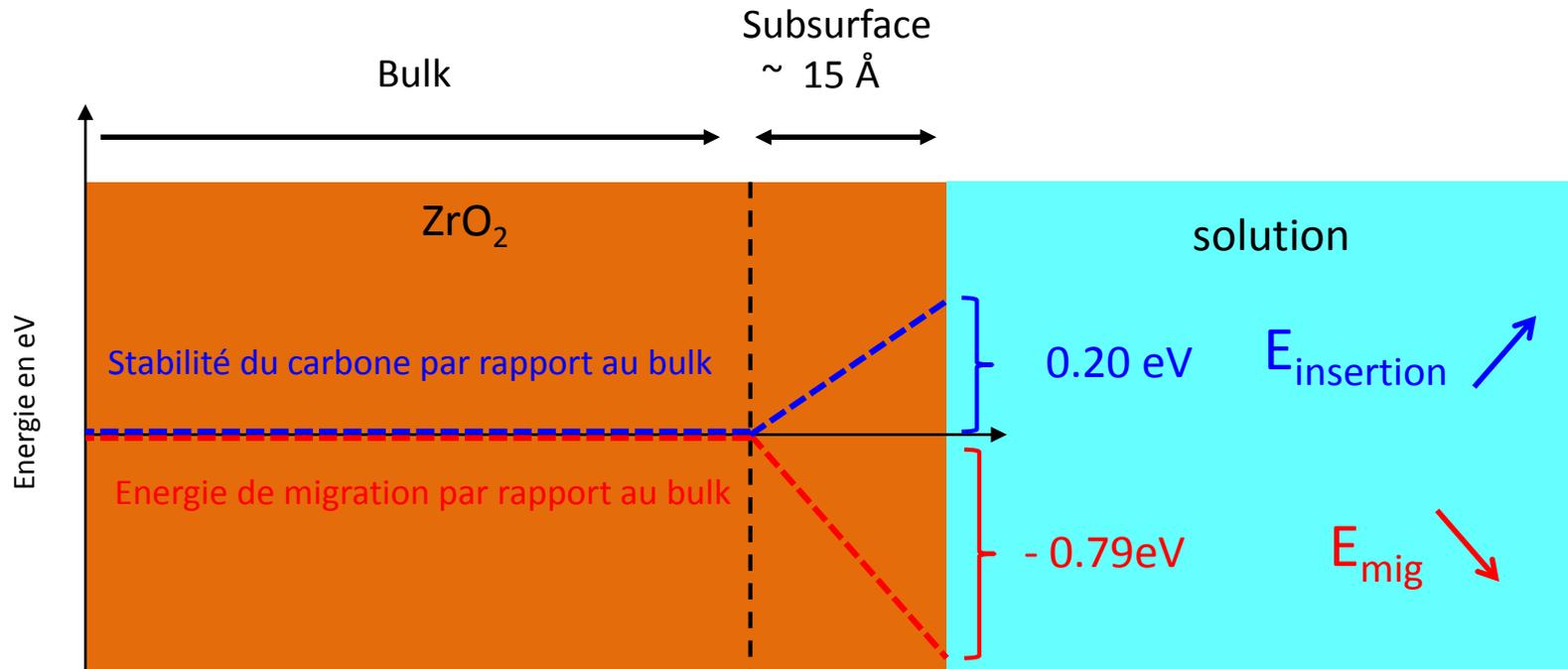
• lacune en Zr : $\Delta E_{\text{liaison}} = -7,02 \text{ eV}$ (avec formation d'agrégat de carbone)

→ Le carbone est plus stable en position de substitution

→ Diminution de la diffusion

Diffusion en subsurface de ZrO_2

Subsurface = ensemble des couches relaxées due à leur proximité avec la surface

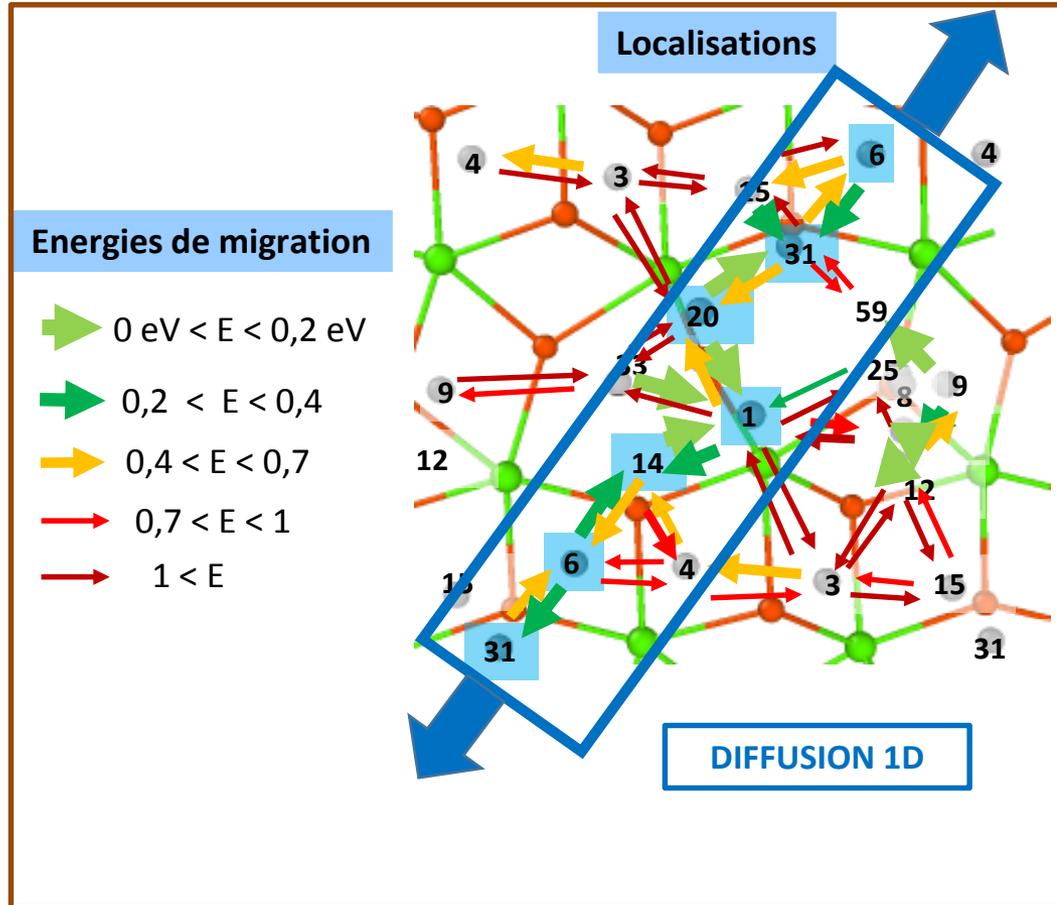


La migration du carbone de subsurface vers la surface est favorisée par rapport au bulk

Diffusion du carbone dans une fissure : surface (-111) ZrO_2

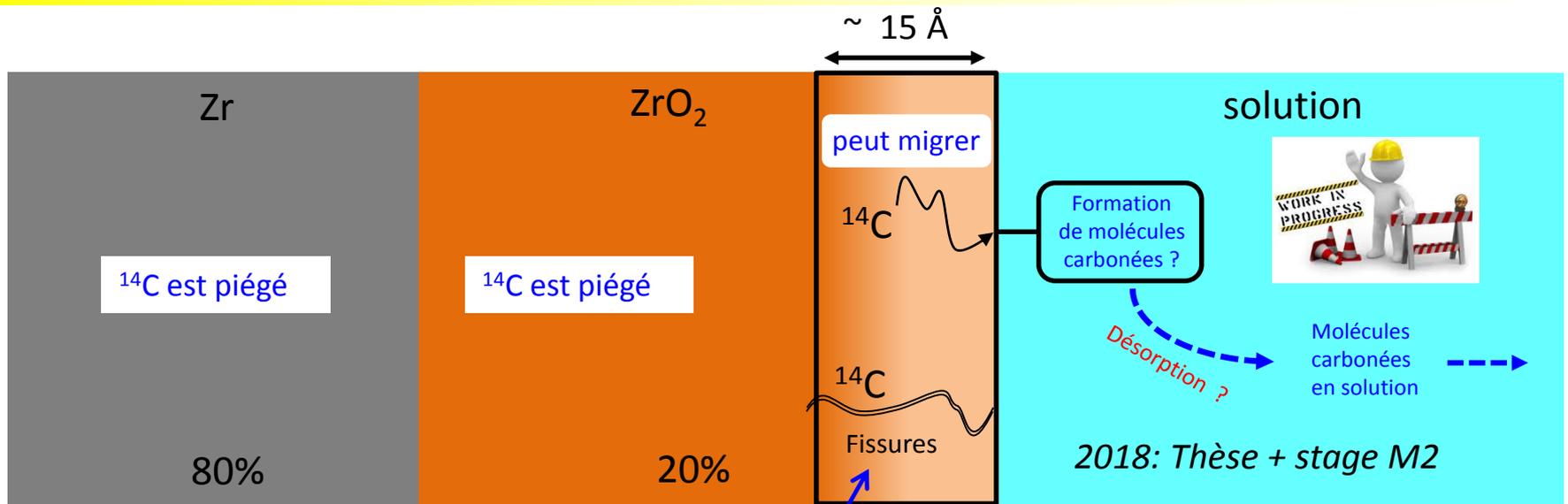
- 60 positions testées sur la surface \rightarrow 15 sites d'interaction retenus après relaxation

^{14}C
Fissures



Un chemin de diffusion de basse énergie semble possible dans une direction: 6-14-1-20-31-6

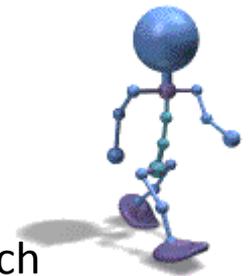
Progression du projet



Simulations KMC à faire → coefficient de diffusion

☀ Perspectives sur ce sujet:

- Mécanismes de formation des molécules carbonées.
- Détermination des énergies de désorption.
- Modélisation de la dissolution de ZrO_2 → ANR déposée avec Subatech



Partenaires / soutiens

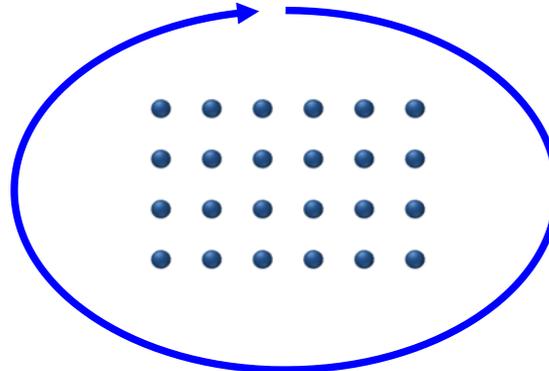


Roques Jérôme / Eric Simoni
Xu Yu / Paul-Emile Plantet
Christophe Diarra

NEEDS
(déchets)



SUZUKI-MURESAN Tomo
ABDELOUAS Abdesselam



DOMAIN Christophe
DI-GIANDOMENICO Maria-Vita



COIGNET Pascal
COCHIN Florence



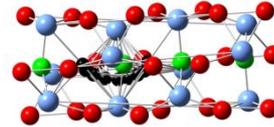
BÉRERD Nicolas
MILLARD-PINARD Nathalie
MONCOFFRE Nathalie
TOULHOAT Nelly
BERNARD Clément
DURANTI Anthony

Autres projets de recherche en modélisation moléculaire

☀ Diffusion de gaz rares dans les minéraux (C. Gautheron GEOPS)

➡ ANR – HeDiff 2012-2015

➡ ANR – RECA 2018 _2021



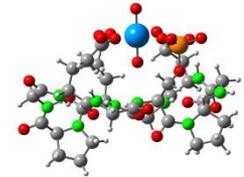
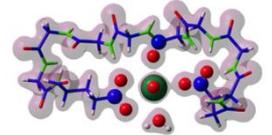
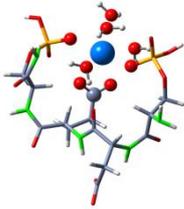
☀ Complexation des actinides (Pa, U, Np, Pu)

➡ Eric Simoni / Goayang Ye : Complexations entre U, Np, Eu et protéines

➡ Claire Le Naour : Complexation entre Pa et décorporant

➡ Vladimir Sladkov : Complexation entre U, Pu et matière organique.

➡ Christophe Den Auwer (ICN): Complexation entre U, Np, Pu et molécules biologiques



☀ Modélisation de l'influence des F⁻ sur l'interaction UO₂ / U_{métallique}

➡ S. Delpech / C. Cannes

Production scientifique et contrats durant les 5 dernières années

- Publications: 22
- Rapports : 4
- Congrès internationaux : 20
- Congrès nationaux : 16

- Thèse : 2
- Stage M2 : 5
- Post-doctorant : 3

- Contrats et financements :
 - 2012-2015: **ANR-BLANC-HeDiff** (*Thermochronologie (U-Th)/He sur apatite: compréhension de la cinétique de diffusion par approches multidisciplinaires*).
Coordinateur de la partie *modélisation moléculaire*.
(40 k€ + salaire pour 18 mois de stage Postdoctoral (D. Mbongo)).
 - 2012-2013: **Contrat EDF** (12 k€ avec financement d'un stage M2 (Y. Xu)).
 - 2012-2015: **Contrat avec EDF et AREVA** (20 k€ + financement d'une Thèse (Y. Xu)).
 - 2012-2015: **Programme national NEEDS-déchets** (25 k€ + financement d'un stage M2 (L. Rui)).
 - 2015-2016: **Contrat région « DIM OxyMORE »** (10 k€ + stage postdoctoral de 18 mois (H. Balout)).
 - 2016-2019: **Contrat avec EDF** 2016-2019 (35 k€ + financement d'une Thèse (P. E. Plantet))
 - 2018-2021 : **ANR-BLANC-RECA** Continuité de l'ANR HeDIFF sur les processus de diffusion dans les oxydes de fer.
Coordinateur de la partie *modélisation moléculaire*.
(20 k€ + salaire pour 18 mois de stage Postdoctoral).

Merci

