

The logo for IRSN, consisting of the letters 'IRSN' in a bold, sans-serif font. The 'I' and 'R' are red, the 'S' is blue, and the 'N' is red.

INSTITUT
DE RADIOPROTECTION
ET DE SÛRETÉ NUCLÉAIRE

Faire avancer la sûreté nucléaire

Théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée au transport des produits de fissions dans le combustible Nucléaire.

DUCHER R., DUBOURG R., Barrachin M.

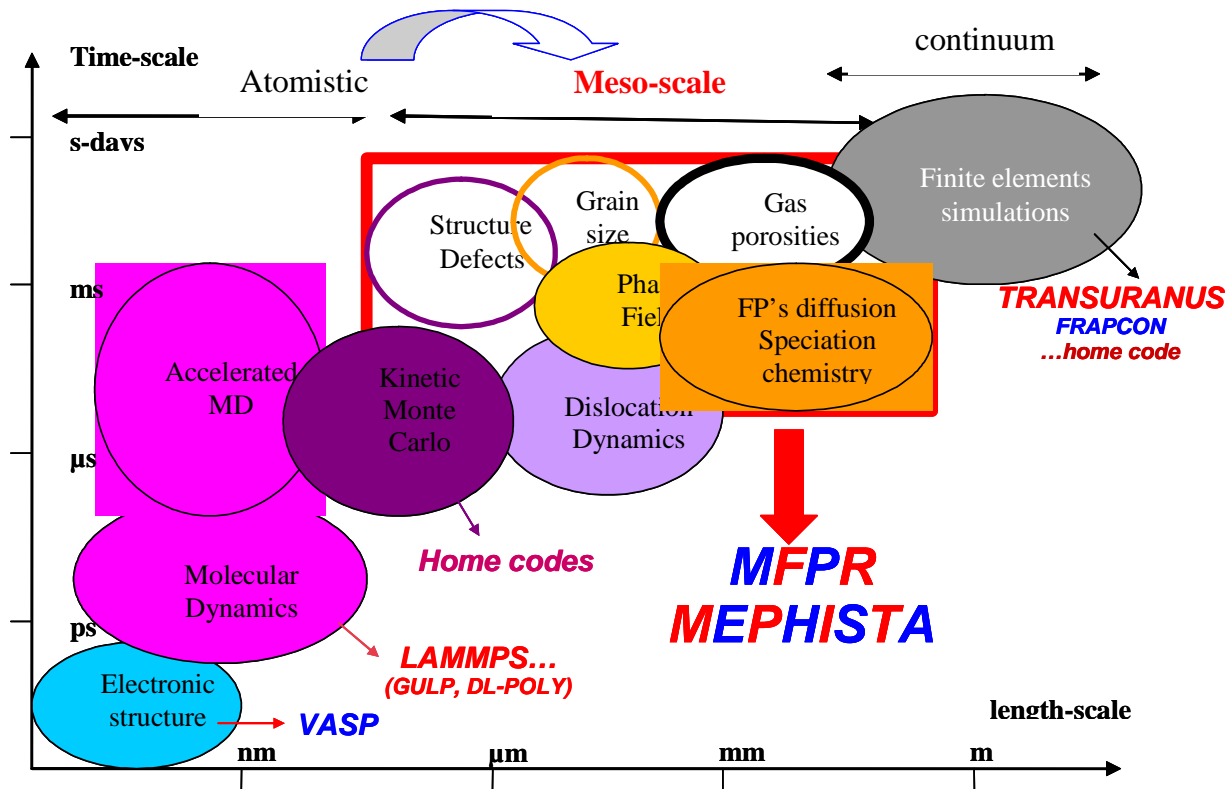
PSN-RES - Pôle de Sûreté des Installations et des Systèmes Nucléaires

SAG - Service des Accidents Graves

LETR - Laboratoire d'Etude du Corium et du Transfert des Radioéléments

Contexte

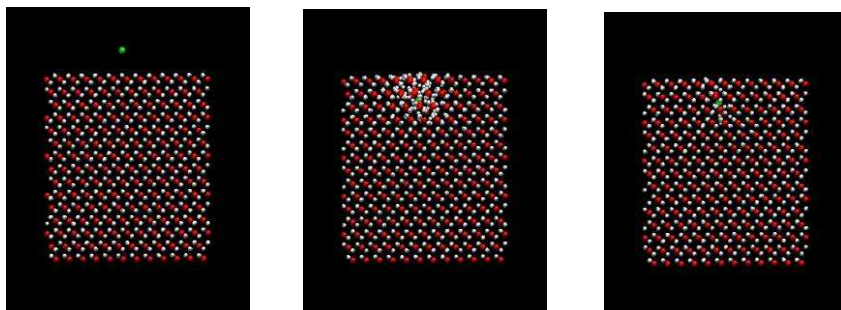
■ Notre Mission à l'IRSN : décrire le comportement des produits de fissions dans le combustible de manière à pouvoir quantifier les relâchements des PFs dans un réacteur nucléaire soumis à des conditions de fonctionnement normales ou accidentelles.



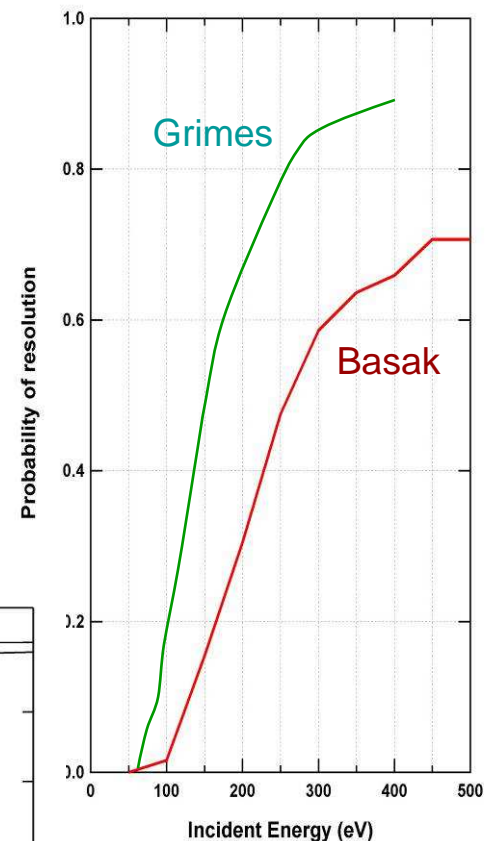
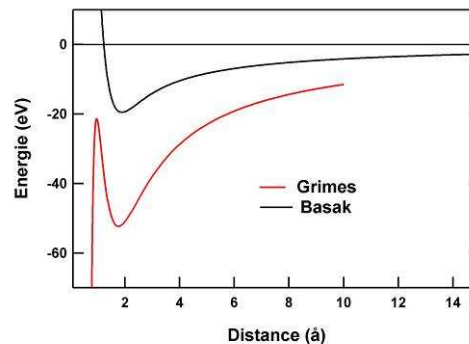
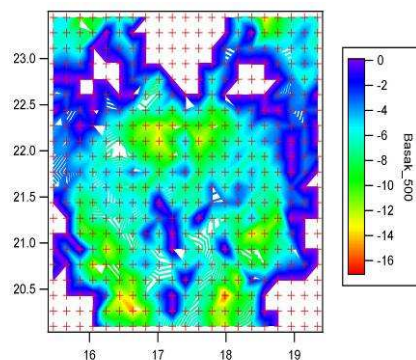
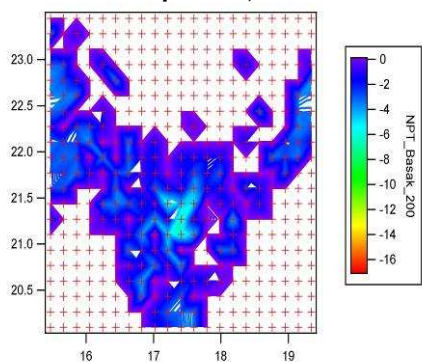
Motivation I : Resolution des bulles de gaz (Kr)

« Expérience numérique par dynamique moléculaire » pour tester le modèle de resolution utiliser dans le code de relâchement :

- ▶ Surface non convexe
- ▶ Pas d'interaction Kr-Kr



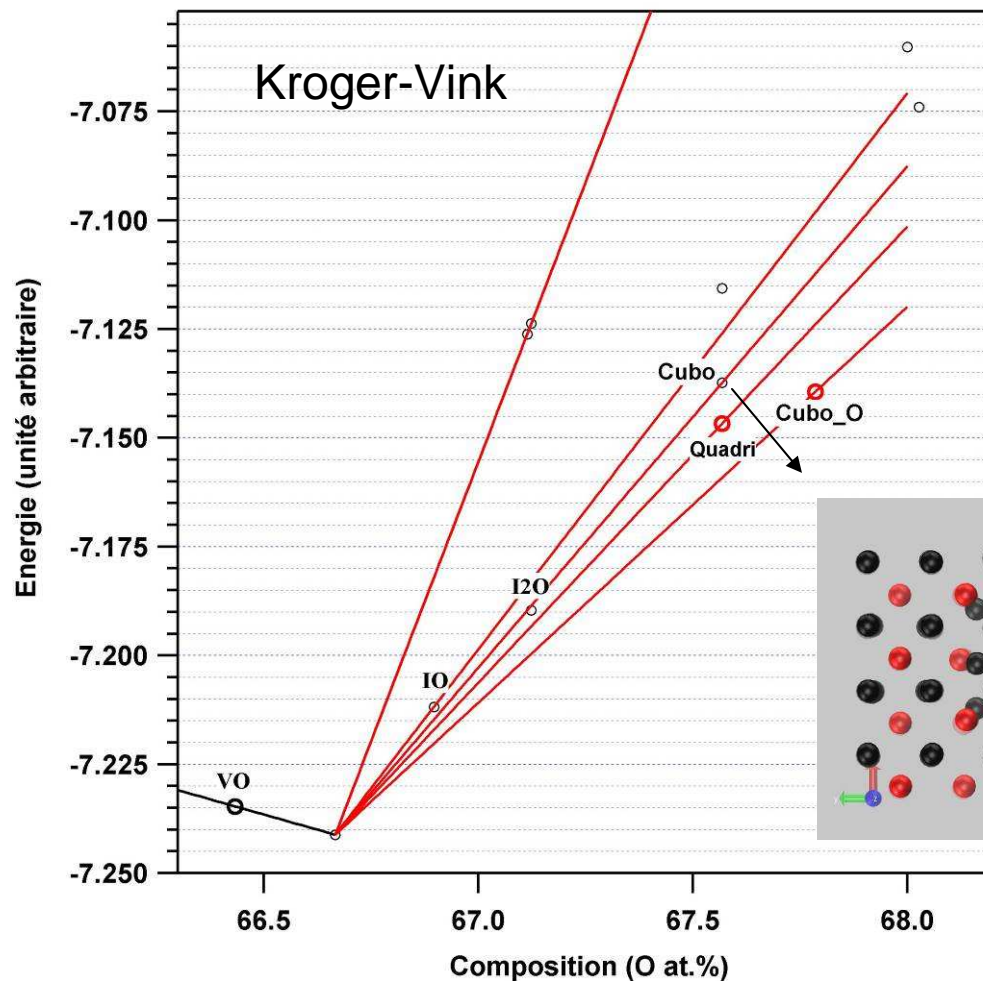
cartographie des profondeurs de pénétration du Kr en fonction de son point d'impact sur la surface et de son énergie cinétique (1 croix par point d'impact) :



Comparatif entre les probabilités de resolution (atomes résolus/nbre total d'événements) calculées à l'aide de 2 jeux de potentiels différents

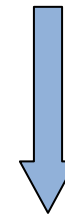
Motivation II :

Comprendre la stabilité des clusters de défauts dans le suroxydes



■ Diminution de moitié de l'énergie de migration de l'uranium dans le suroxyde d'après l'expérience

- ▶ Rôle des interstitiels d'oxygène ?
- ▶ Pour quels mécanismes de diffusion ?



Description correcte des liaisons chimiques de l'oxyde UO_2

UO₂: structure électronique

- Band gap : exp.: 2 eV. Calcul: ~2.3 eV (GGA)
- Caractère iono-covalent:

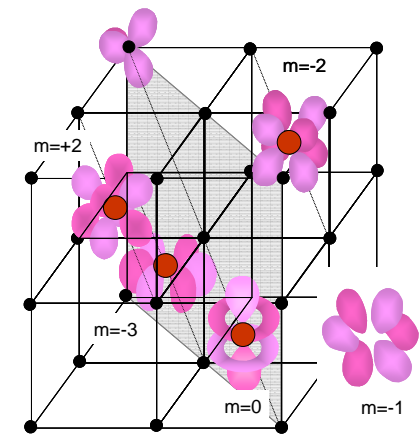
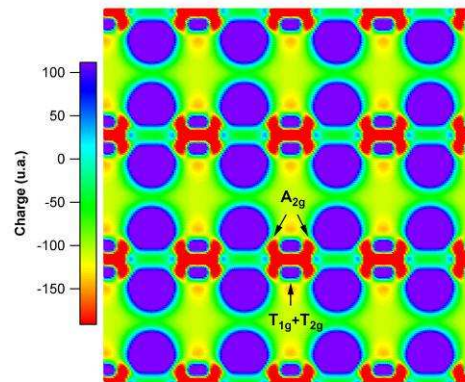
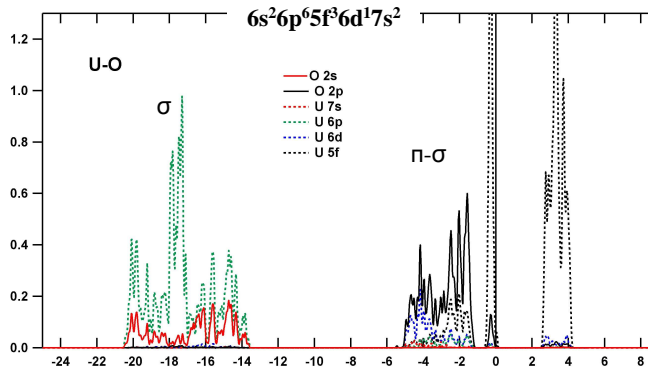
→ Bande de valence: ~-20 eV > ~-14 eV: O 2s + U 6p (liaison σ)
 ~-8 eV > ~-1.5 eV: O 2p + U 6d + U 5f (liaisons σ et π)
 Niveau de fermi : 5f (état localisé - non-liant)

→ Bande de conduction: U 5f (vides)

- Densité de charge électronique (110) - différence entre la charge UO₂ et les charges atomiques de l'uranium et de l'oxygène.

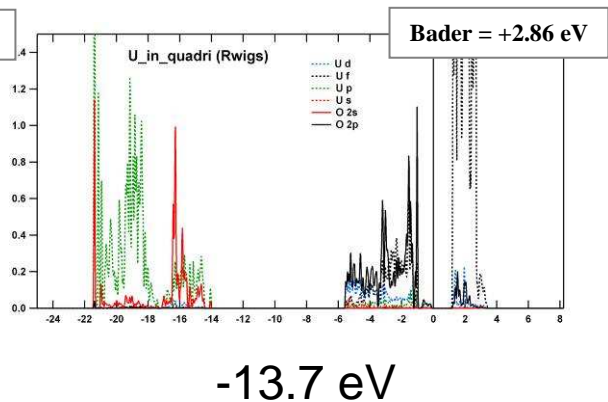
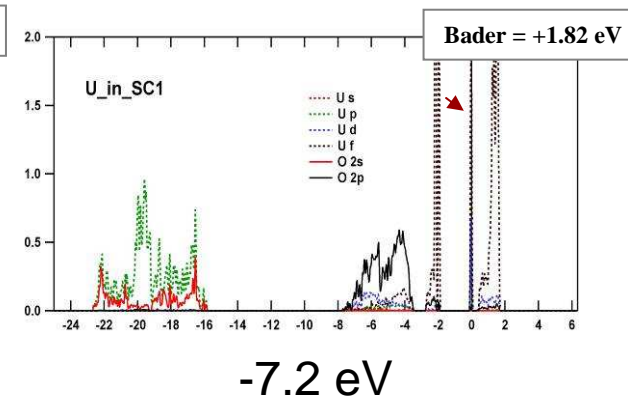
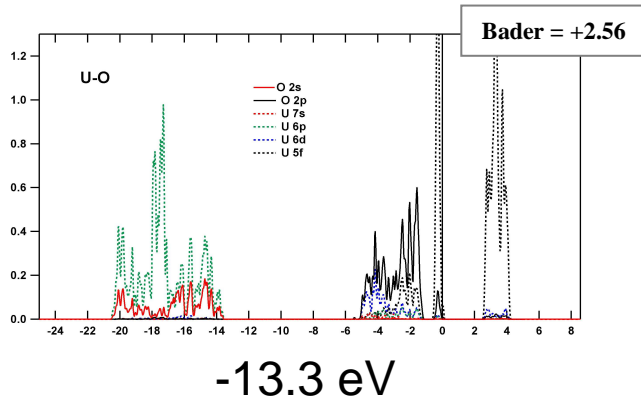
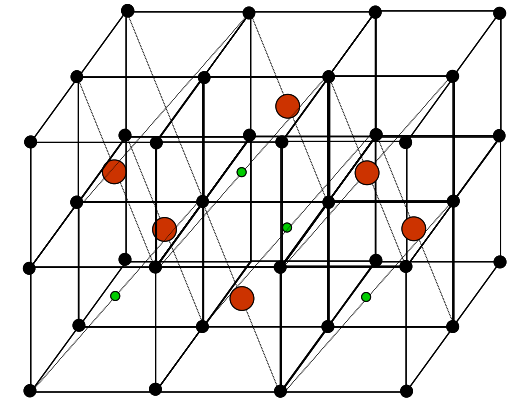
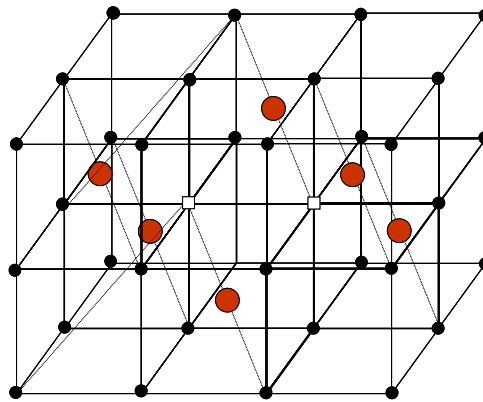
→ Transfert de charge opérant à partir des lobes f pointant vers les orbitales P de l'oxygène + contribution des orbitales d et s

→ Augmentation de la charge sur les orbitales pointant vers les faces du cubes



Influence de la distribution des atomes d'oxygène sur la Densité d'états

► Cas de l'uranium



- Orbitales localisées au niveau de Fermi pour l'uranium dans le cristal parfait
- Activation d'états localisés d et f supplémentaires de l'uranium dans le cas d'un Schottky
- Suppression des états localisés pour le quadri dès lors que l'on met des IO en vis-à-vis de l'uranium

Piégeage des produits de fission dans UO₂

- Energie d'Incorporation : Cs, Ba, Nd, Mo, Zr

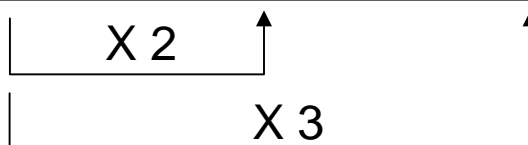
Incorporation

$$E_{PF \in X}^{inc} = E_{PF \in X} - E_X - E_{PF}^{\infty}$$

■ Deux groupes :

- ▶ Charges de Bader* fixes quel que soit la distribution des oxygènes
- ▶ Charges variables évoluant en fonction de la disposition des oxygènes

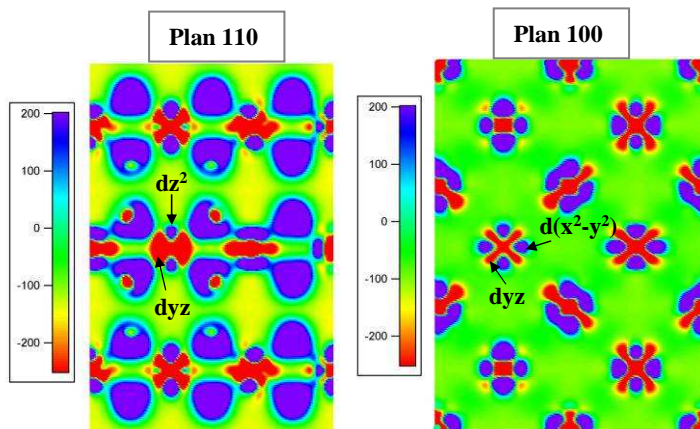
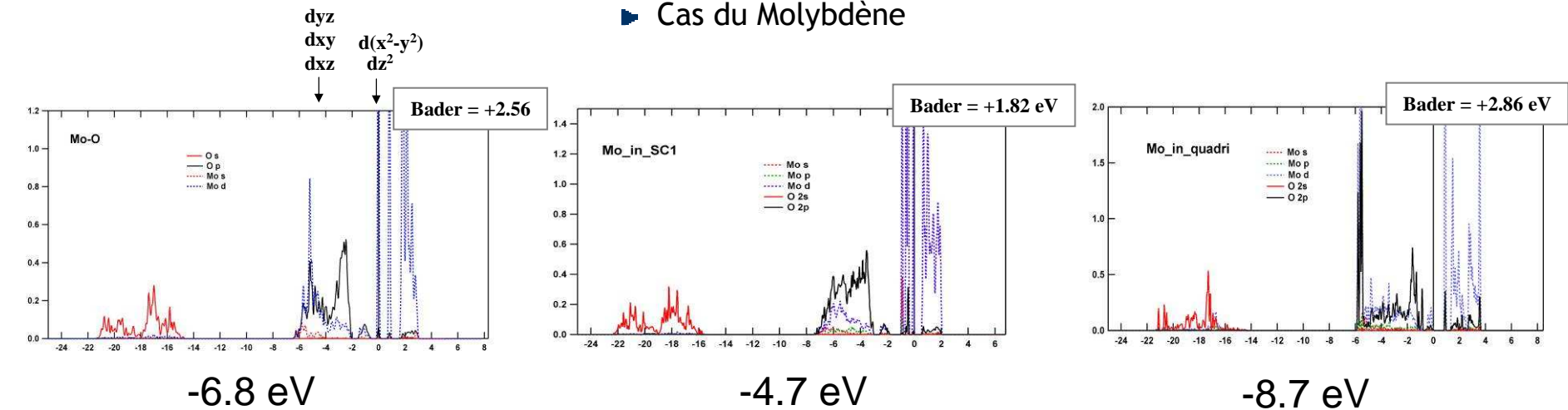
FP	Cs ⁺		Ba ²⁺		Nd ³⁺		Mo ⁴⁺		Zr ⁴⁺		U ⁴⁺	
Défauts	E ^{inc}	e ⁻	E ^{inc}	e ⁻	E ^{inc}	e ⁻	E ^{inc}	e ⁻	E ^{inc}	e ⁻	E ^{inc}	e ⁻
<i>VU</i>	-1.9	0.78	-7.8	1.55	-11.0	2.17	-6.8	2.31	-14.1	2.58	-13.3	2.56
<i>Schottky</i>	-0.1	0.74	-4.1	1.41	-8.1	1.93	-4.7	1.06	-8.8	2.02	-7.2	1.82
<i>Quadri</i>	/	/	-6.8	1.55	-12.6	2.17	-8.7	3.17	-14.9	2.56	-13.7	2.86



*Bader : intégration de la densité de charge dans un volume délimité par les surfaces de flux nul (dérivée première de la densité de charge) pour délimiter les atomes

Influence de la distribution des atomes d'oxygène sur la Densité d'états des produits de fissions I

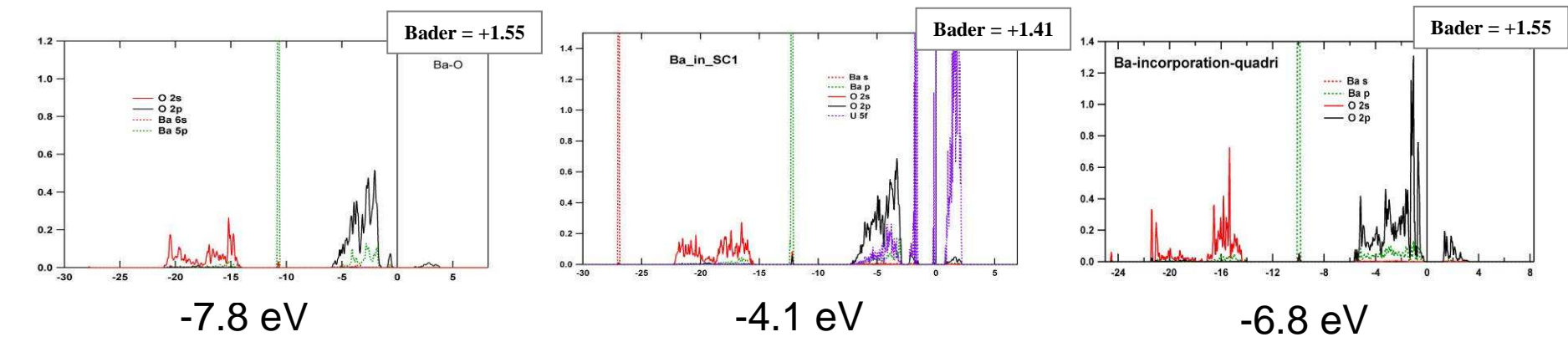
► Cas du Molybdène



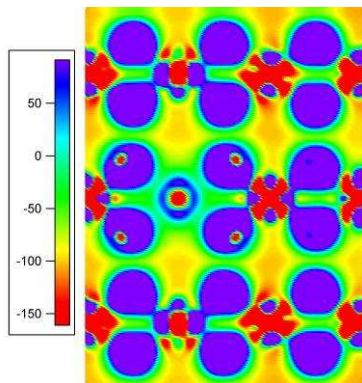
- Déplétion électronique → Transfert de charge
- Enrichissement électronique → Etats localisés

Influence de la distribution des atomes d'oxygène sur la Densité d'états sur les produits de fissions II

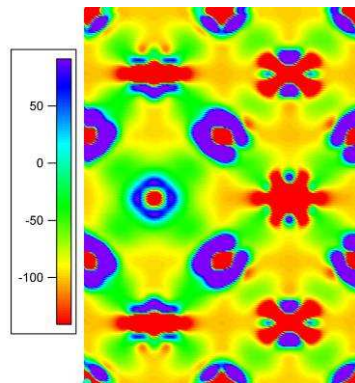
► Cas du Baryum



Plan 110

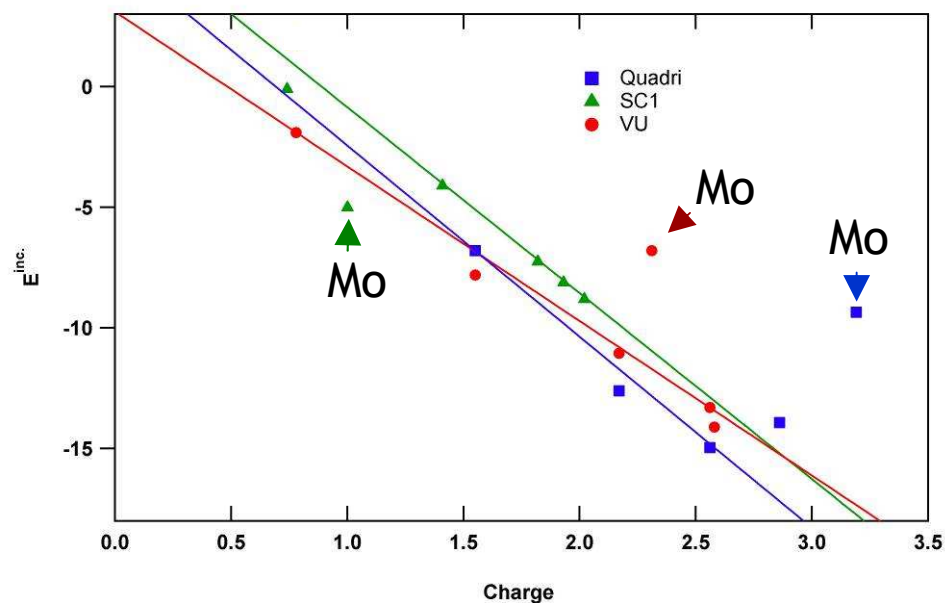


Plan 100



- Déplétion des électrons → transfert de charge depuis les orbitales s
- Enrichissement électronique → Réorganisation de la charge dans les orbitales p (absence d'états localisés)

Impact de la charge sur l'énergie d'incorporation

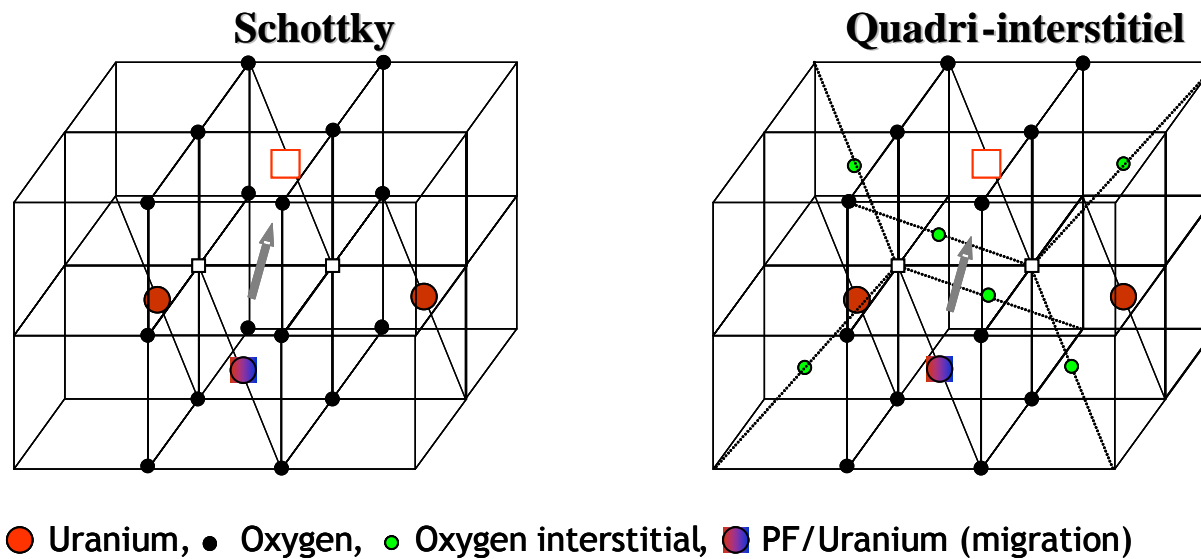


- Relation linéaire entre l'énergie d'incorporation et le transfert de charge
- L'effet du champ cristallin semble être à l'origine du comportement singulier du molybdène ($4d^5$) et dans une moindre mesure de l'uranium ($5f^3, 6d^1$)

UO₂: Diffusion des produits de fissions - Mécanismes

Deux chemins de diffusion étudiés pour deux distributions différentes des oxygènes en position col.

- ▶ Diffusion par l'intermédiaire d'un Schottky de type 1 / pas d'oxygène à faible distance
- ▶ Diffusion dans un quadri-interstitiel



UO₂: Diffusion des produits de fissions - valeurs

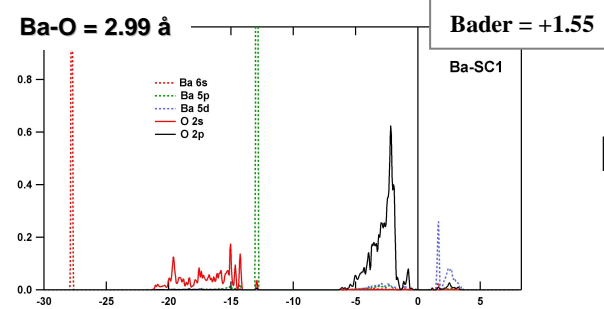
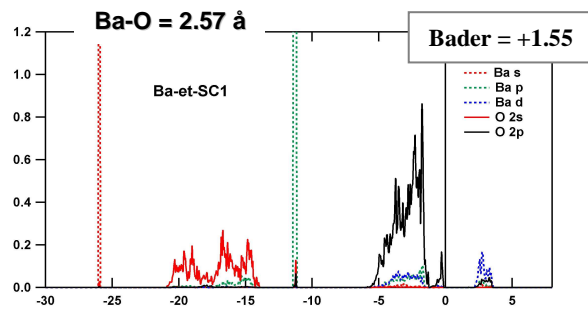
■ Deux groupes distincts :

- ▶ Ceux pour lesquelles les interstitiels d'oxygènes permettent l'abaissement de l'énergie de migration (E^{mig}).
- ▶ Les produits de fissions peu sensibles à la présence d'interstitiels d'oxygène

FP	Cs		Ba		Mo		Zr		U	
Defects	E^{mig}	Δe^-	E^{mig}	Δe^-	E^{mig}	Δe^-	E^{inc}	e^-	E^{mig}	e^-
<i>Schottky</i>	+0.4	+0.0	+1.0	0.0	+5.6	+0.5	+6.8	+0.9	+5.0	+0.9
<i>Quadri</i>	+0.1	+0.4	+2.1	0.0	-1.9	-0.2	+0.8	0.0	+2.2	0.0

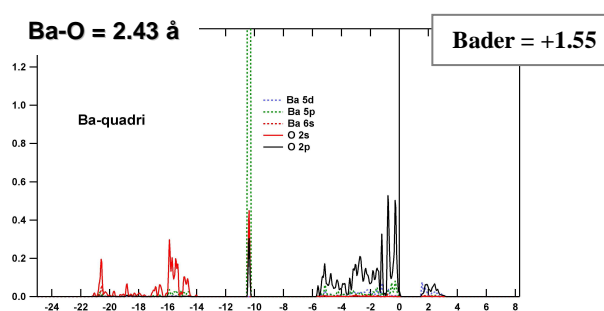
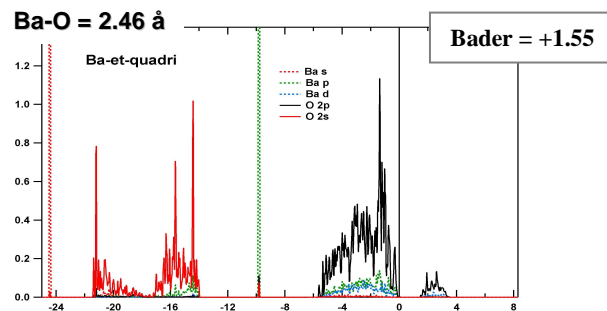
- ▶ Nature des orbitales ?
- ▶ Effets du champ cristallin ?
- ▶ Effets stériques ?

Cas du Baryum ($5s^25p^66s^2$)



$E_{\text{mig}} = +0.3$

► Pas de modification de la charge de Bader

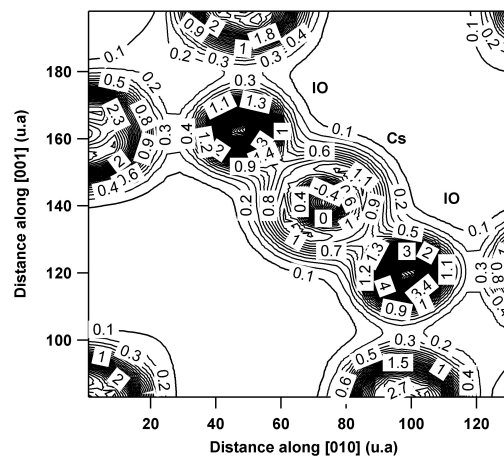
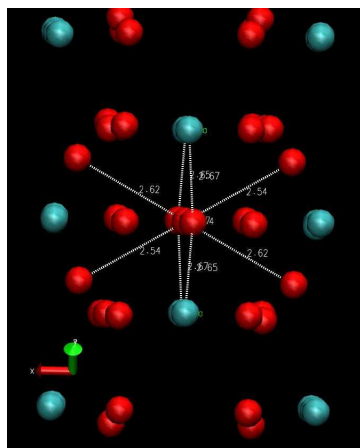


$E_{\text{mig}} = +2.1$

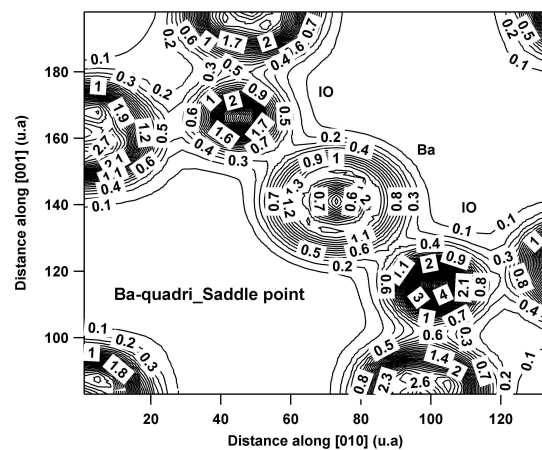
► Pas de modification sensible de la Dos, la quantité de charge transférée n'est pas modifiée.

Effets stériques sur les atomes en premier voisins

Cs-O = 2.07 Å

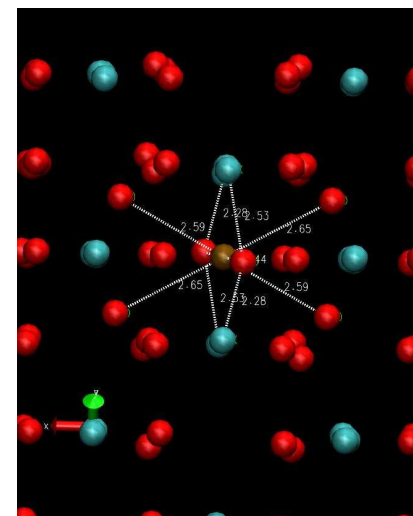


$E_{mig} = +0.1$

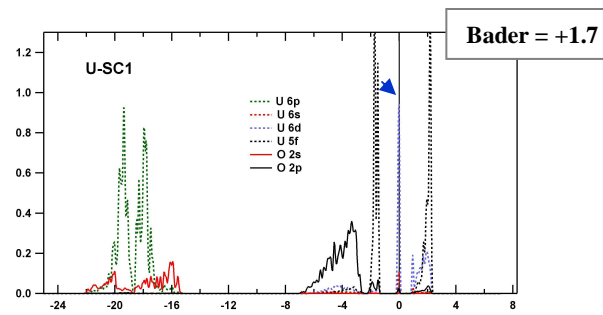
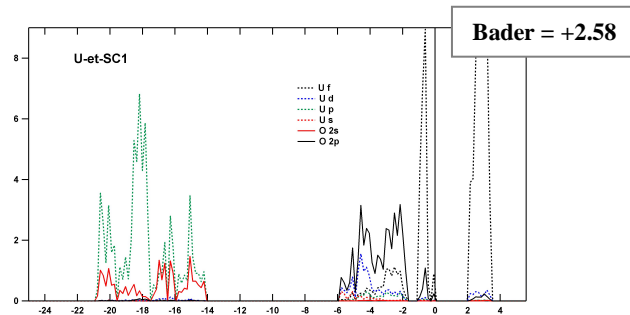


$E_{mig} = +2.1$

Ba-O = 2.44 Å

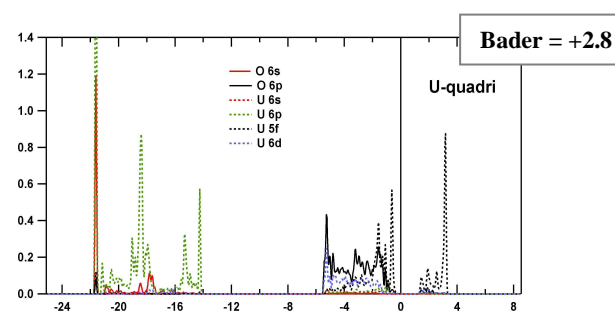
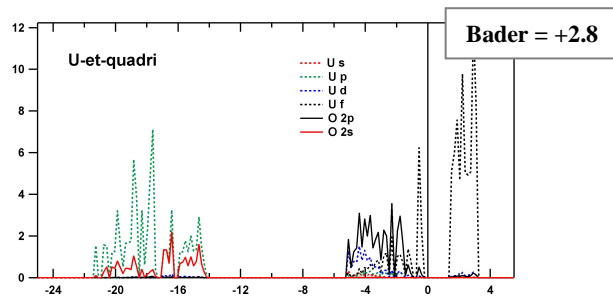


Cas de l'uranium ($6s^2 6p^6 5f^3 6d^1 7s^2$)



$E_{\text{mig}} = +5.0$

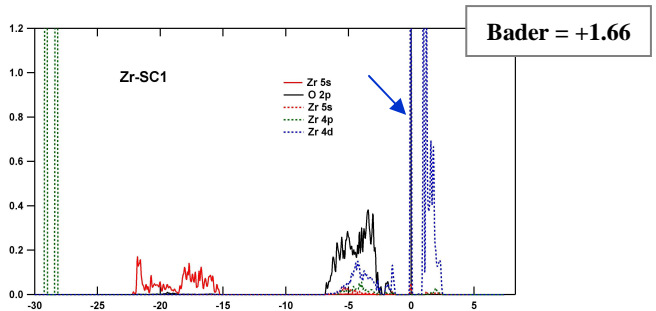
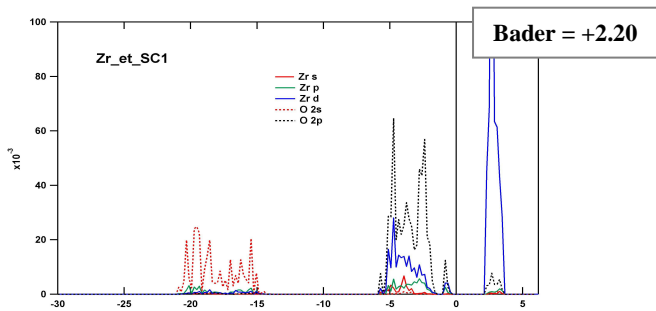
► Perte de Stabilité provoquée par un moins bon recouvrement orbitalaire en position col



$E_{\text{mig}} = +2.2$

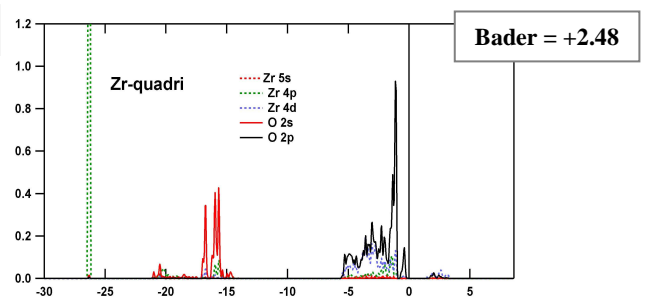
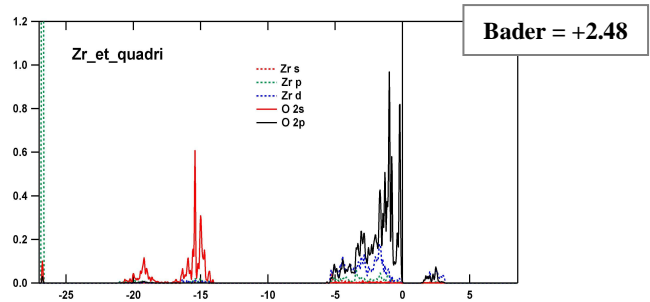
► Pas de modification sensible de la Dos, la quantité de charge transférée n'est pas modifiée.

Cas du Zirconium (4d²5s²)



$E_{\text{mig}} = +6.8$

► Perte de Stabilité provoqué par un moins bon recouvrement orbitalaire en position col

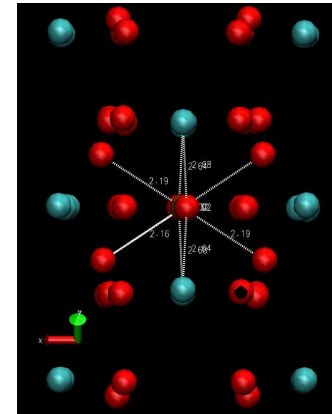
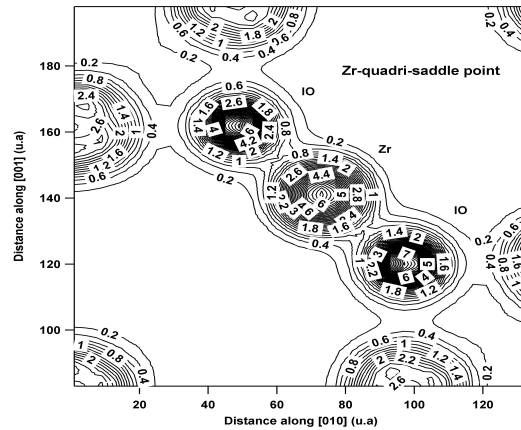


$E_{\text{mig}} = +0.8$

► Pas de modification sensible de la Dos, la quantité de charge transférée n'est pas modifiée.

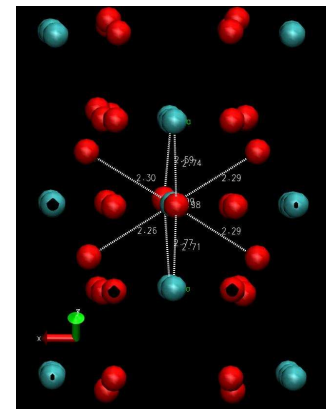
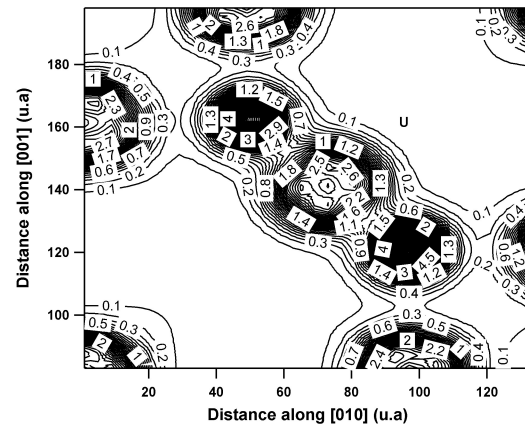
Effets stériques sur les atomes en premier voisins

Zr-O = 2.02 Å



$$E_{\text{mig}} = +0.8$$

U-O = 1.98 Å



$$E_{\text{mig}} = +2.2$$

Conclusions & perspectives

- Mise en évidence du rôle des états localisés pour les éléments à couche d et f permettant d'expliquer :
 - ▶ Les écarts d'énergie d'incorporation entre PFs selon la nature des orbitales impliqués dans la liaison.
 - ▶ Le rôle stabilisant des Interstitiels d'oxygène qui en s'hybridant avec les orbitales non-liantes des PFs ou de l'uranium stabilisent la structure.
- Compréhension des mécanismes de diffusion de l'uranium et des Produits de fission dans le suroxyde d'uranium sur la base des DOS.

Travail de mise en cohérence

- Proposer des potentiels semi-empiriques sur la bases des calculs de structure électronique permettant de prendre en compte le caractère iono-covalent des liaisons U-O et PF-O et en tenant compte de l'évolution de la charge calculée à partir de la méthode de Bader soit :
 - ▶ Charge fixe pour les éléments présentant une couche externe de type s
 - ▶ Charge variable pour les éléments de transitions à couche d et les actinides à couche f