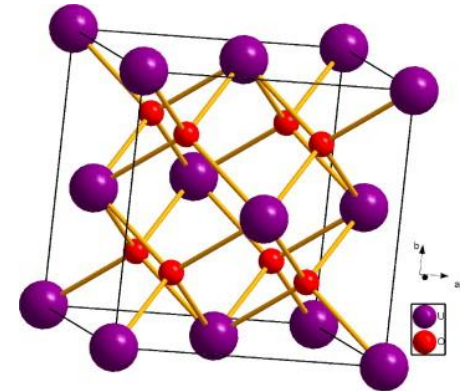


DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



www.cea.fr

MODÉLISATION DES DÉGÂTS D'IRRADIATION DANS L'UO₂ PAR CALCUL DE STRUCTURE ÉLECTRONIQUE : FORTES CORRÉLATIONS ET INTERACTIONS DE VAN DER WAALS



GDR ModMat, Marseille |

Emerson Vathonne¹, Michel Freyss¹, Marjorie Bertolus¹, Bernard Amadon²

¹ CEA/DEN/DEC/SESC/LLCC, Centre de Cadarache

² CEA/DAM, Bruyères-le-Châtel

Directeur de thèse : Guy Tréglia (CINaM, Luminy)

GDR MODMAT 21 – 22 FEVRIER 2013

LABORATOIRE – CONTEXTE

Effets d'irradiation dans le combustible nucléaire

Le Laboratoire des Lois de Comportement des Combustibles : LLCC

Objectifs de l'étude du combustible UO_2 par calcul de structure électronique

LES FORTES CORRELATIONS ELECTRONIQUES

La théorie de la fonctionnelle de la densité et ses limitations

La DFT+U et la DFT+DMFT

Résultats sur le cristal d' UO_2

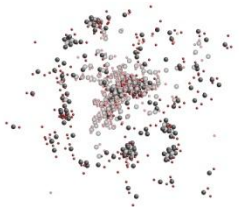
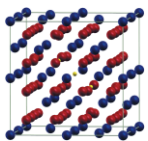
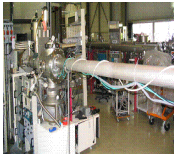
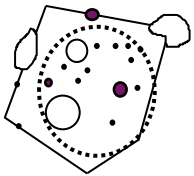
DESCRIPTION DES LIAISONS FORMEES PAR LES GAZ RARES

Les interactions de van der Waals en DFT

Résultats sur les énergies d'incorporation de gaz rares

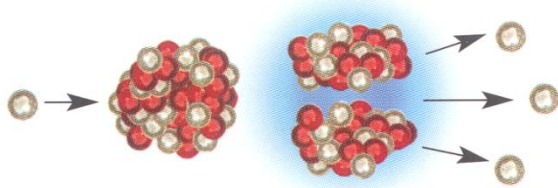
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

LABORATOIRE DES LOIS DE COMPORTEMENT DES COMBUSTIBLES – CONTEXTE



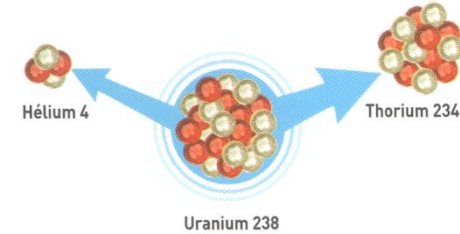
EFFET DE L'IRRADIATION DANS LES COMBUSTIBLES

Fission



Produits de fission, en particulier éléments volatiles

Désintégration alpha



Hélium + noyaux de recul

Transformation du combustible en réacteur

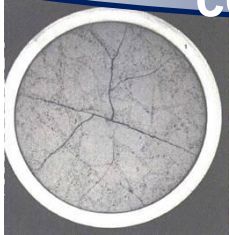
Chimie

Irradiation

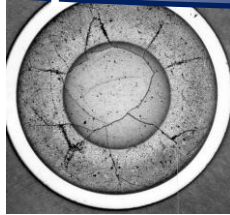
Température

Mécanique

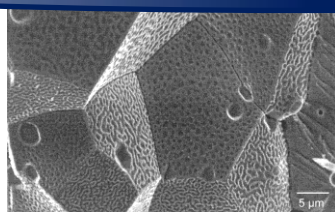
Comportement complexe : phénomènes couplés



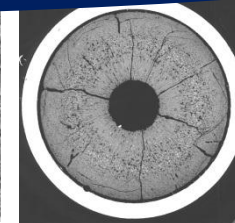
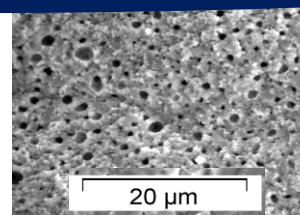
Fissuration



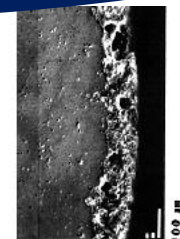
Précipitation des gaz de fission



High Burn up structure

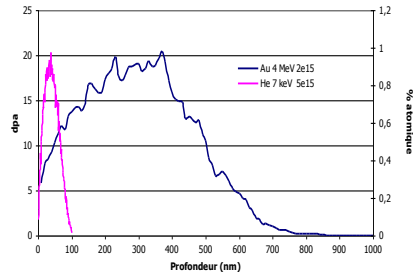
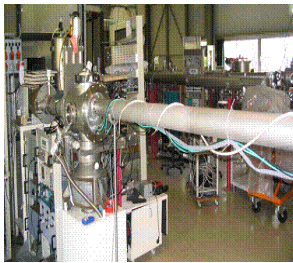


Migration radiale



Migration et interaction des PF

Irradiation ou simulations
expérimentales
(études à effets séparés)

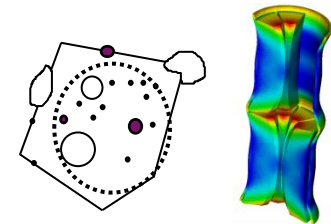


ESRF synchrotron

Comportement
sous irradiation
des combustibles
actuels et futurs

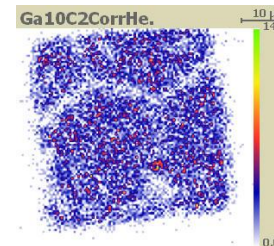
Caractérisations aux
échelles appropriées

Modélisation multi-échelle

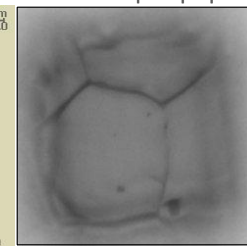


Calcul de structure
électronique, dynamique
moléculaire classique,
dynamique d'amas

Cartographie en μ -NRA

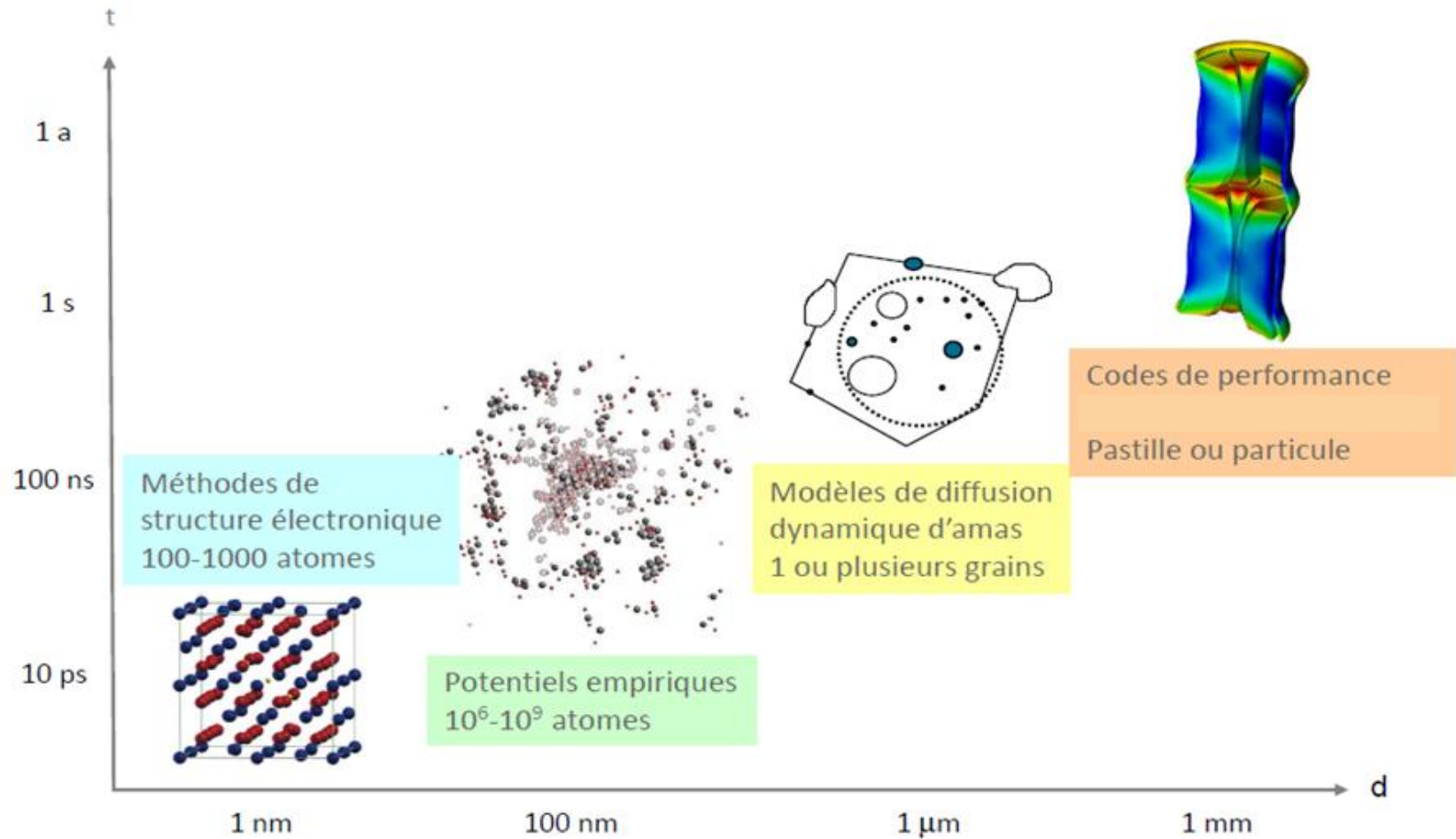


Microscopie optique

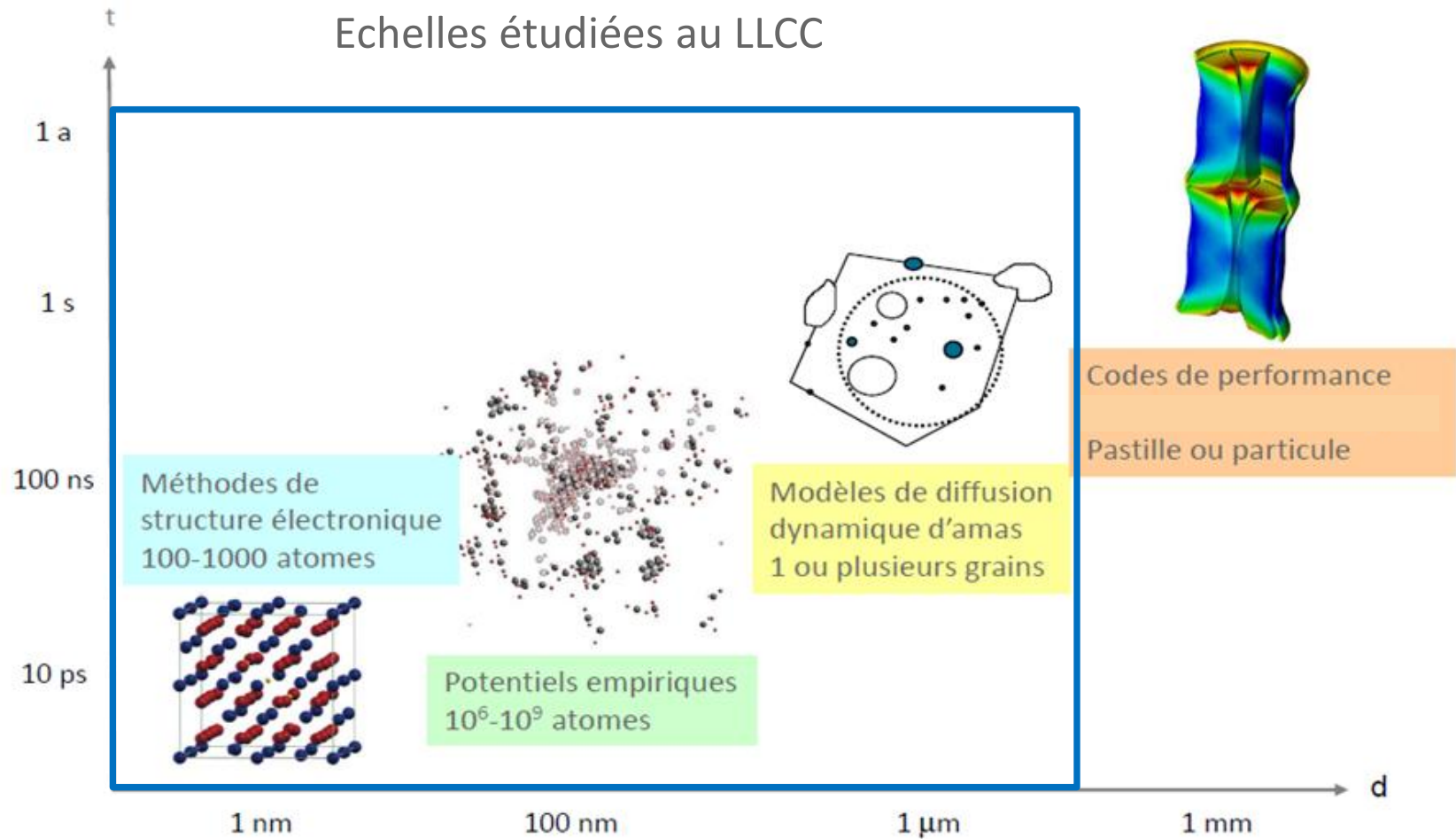


SIMS, RBS, NRA, TEM, XAS...

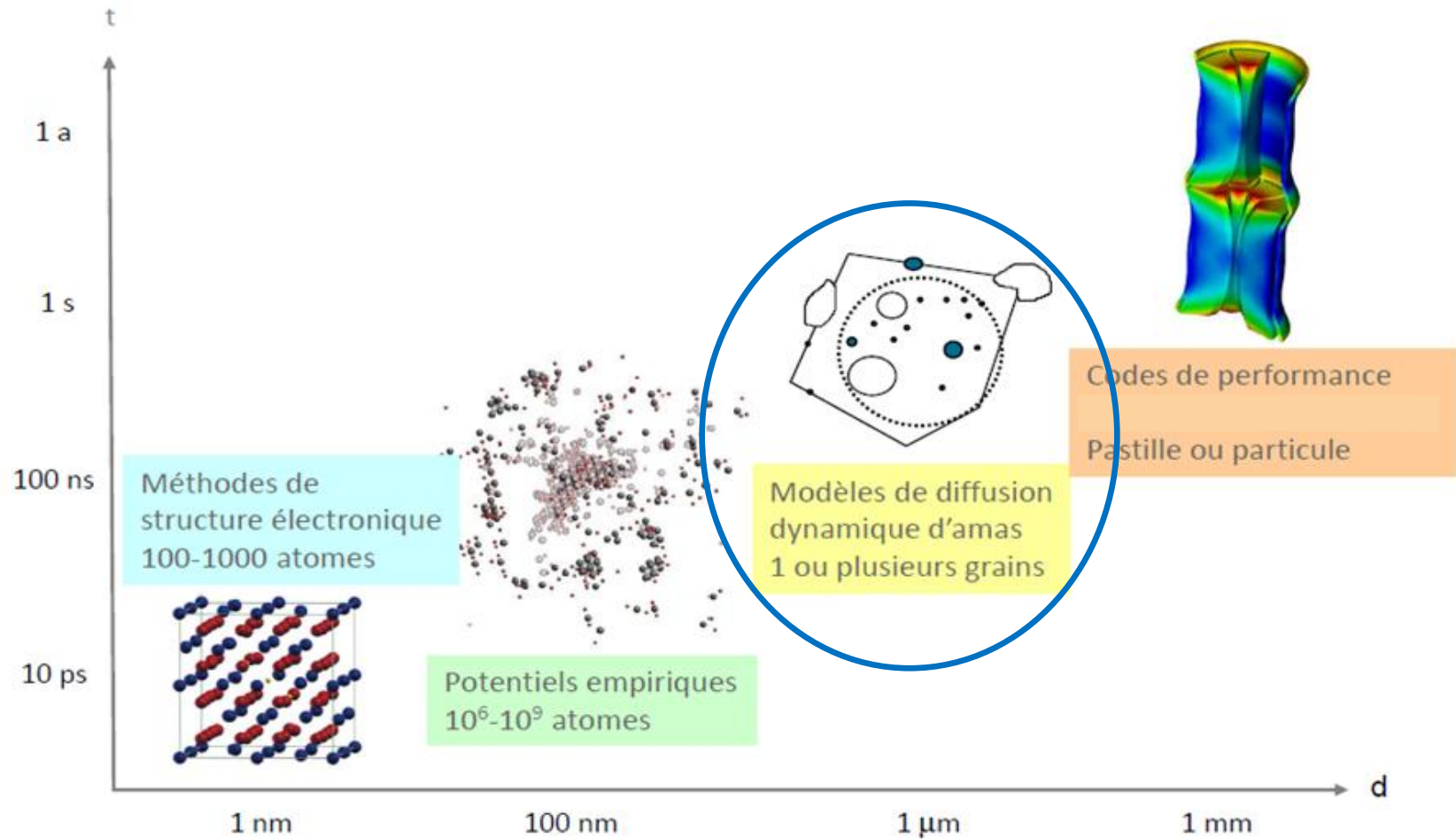
ETUDE DU COMBUSTIBLE NUCLÉAIRE UO_2 AU LLCC (CEA CADARACHE)



ETUDE DU COMBUSTIBLE NUCLÉAIRE UO_2 AU LLCC (CEA CADARACHE)

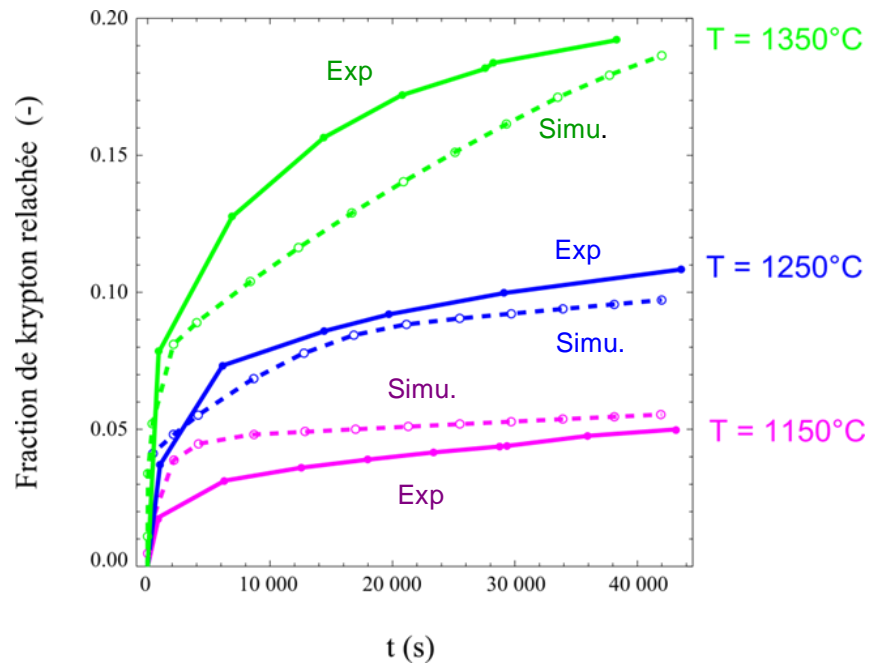


ETUDE DU COMBUSTIBLE NUCLÉAIRE UO_2 AU LLCC (CEA CADARACHE)



(échelle $1\mu\text{m} / 1\text{s}$)

Relâchement du krypton dans UO_2



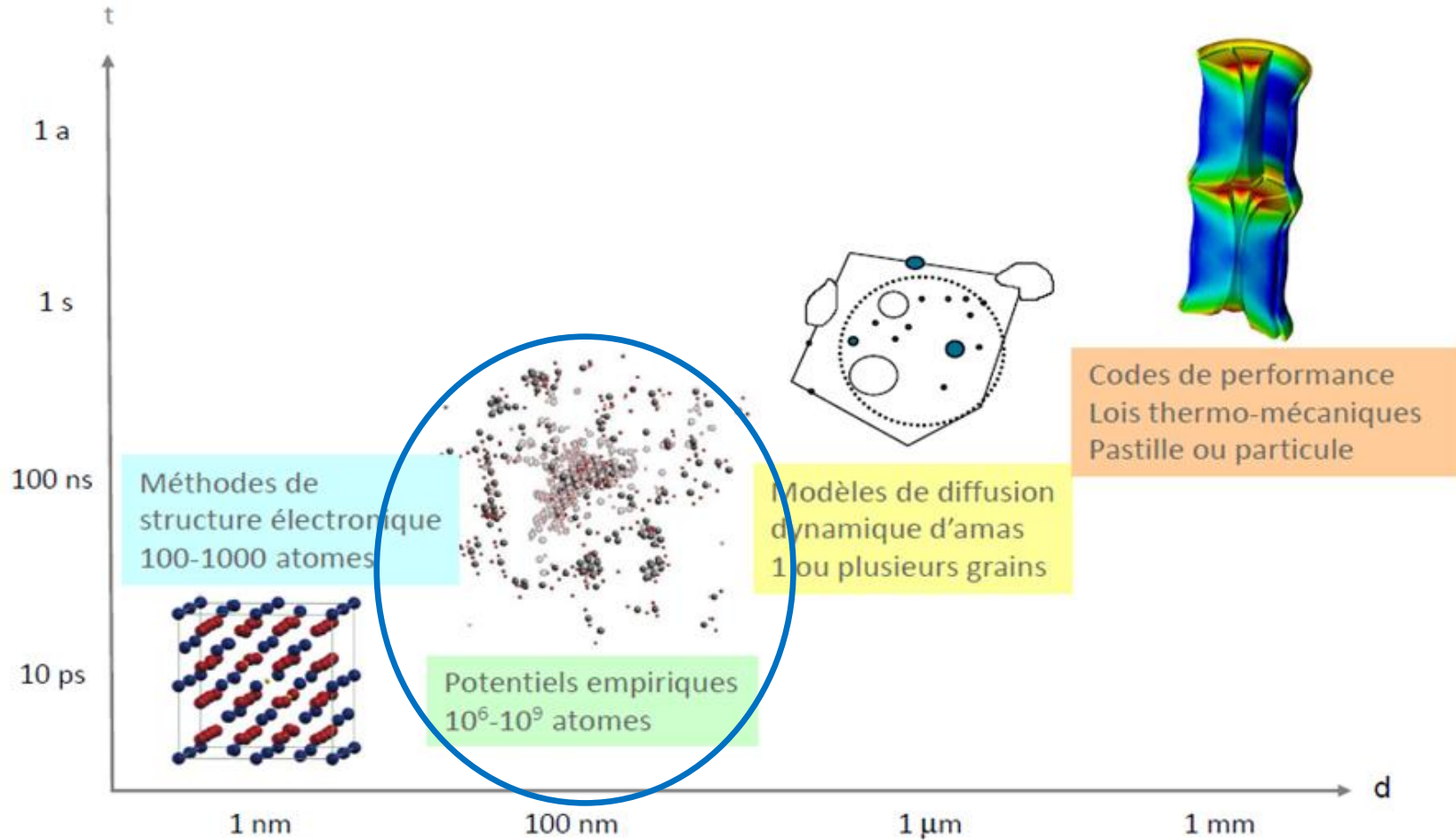
Dynamique d'amas [1] /
TDS (Spectroscopie de
Désorption Thermique) [2]

- Energie de formation d'amas de défauts
- Relâchement de bulles de produits de fission

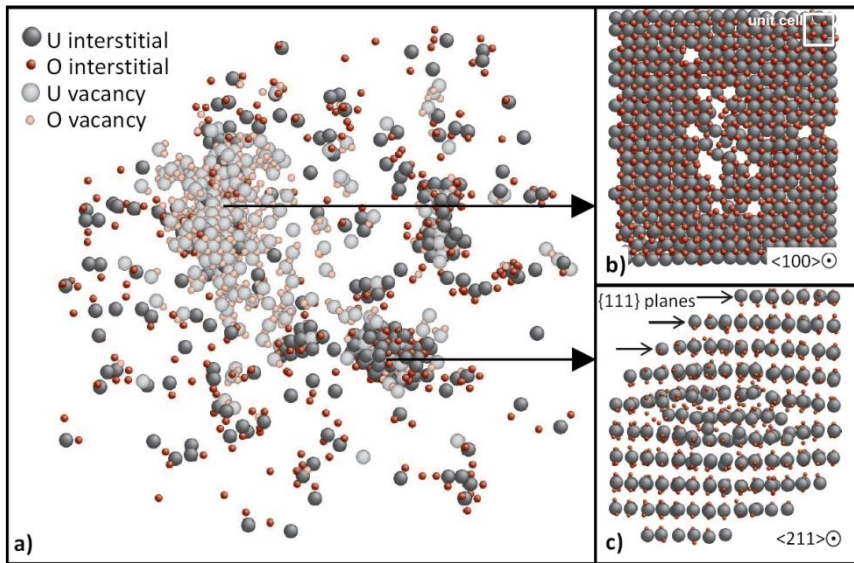
[1] R. Skorek *et al.*, J. Defect Diff. Forum, 323-325, 209 (2012)

[2] Thèse A. Michel, CEA-DEC / Université de Caen (2011)

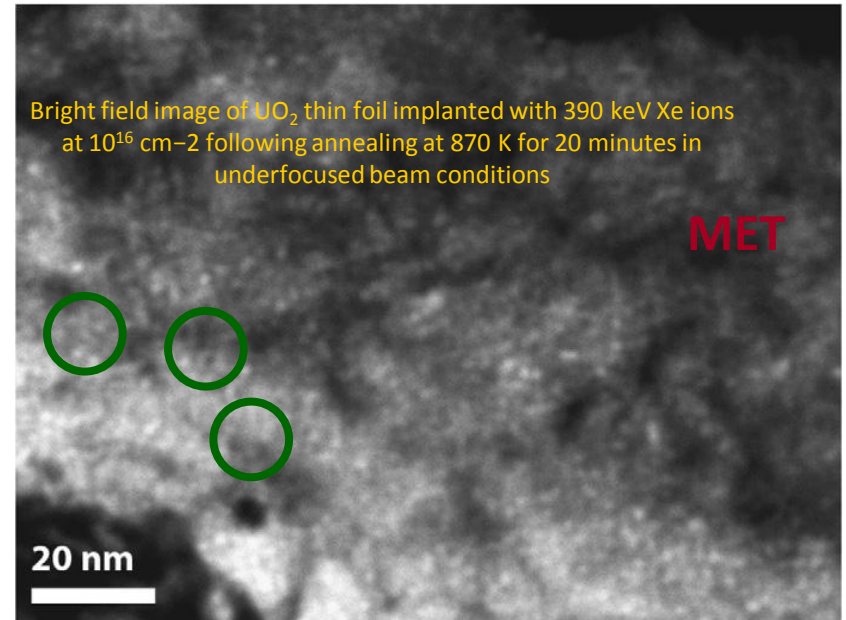
ETUDE DU COMBUSTIBLE NUCLÉAIRE UO_2 AU LLCC (CEA CADARACHE)



(échelle 100 nm / 100 ns)



Dynamique moléculaire classique [1]



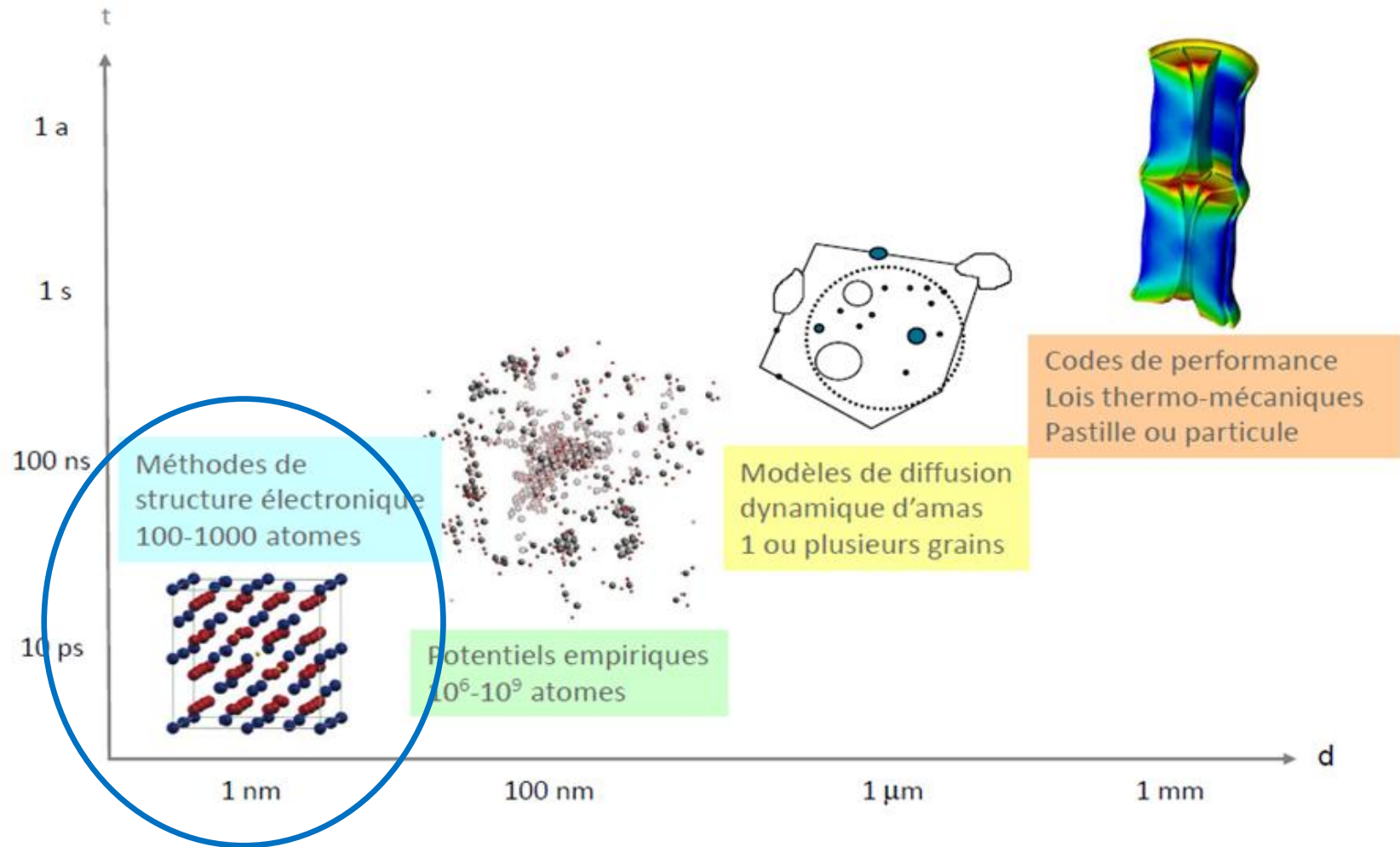
MET (Microscope Electronique en Transmission) [2]

- Endommagement du combustible
- Mécanismes de nucléation de bulles

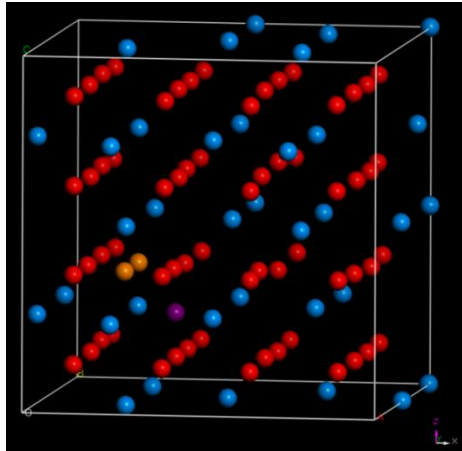
[1] G. Martin et al. Physics Letters A 374, 3038 (2010)

[2] Sabathier et al., NIMB B 266, 3027 (2008)

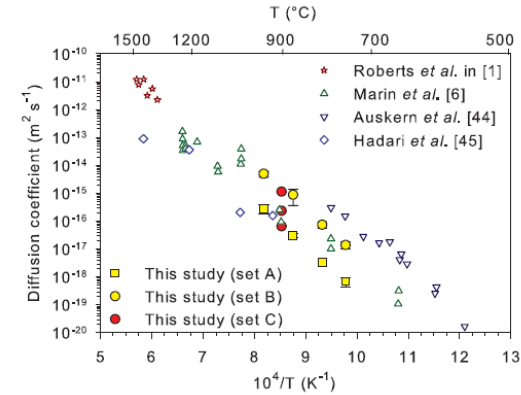
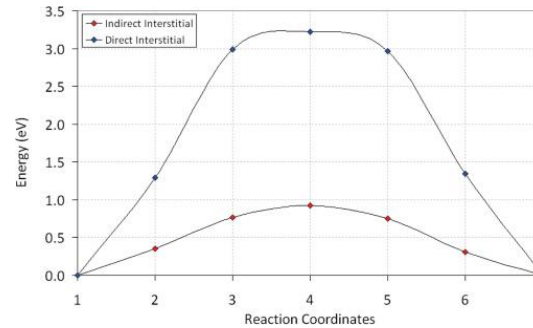
ETUDE DU COMBUSTIBLE NUCLÉAIRE UO_2 AU LLCC (CEA CADARACHE)



(échelle 1 nm / 10 ps)



Calculs des énergies de formation des anti-Schottky pour la dynamique d'amas (motif d' UO_2 en interstitiel)



Comparaison calculs de structure électronique / expériences de diffusion : migration de l'oxygène dans l' UO_2 [1]

- Energies de formation de défauts ponctuels
- Migration de produits de fission
- Constantes élastiques

[1] B. Dorado *et al.* Phys. Rev. B 83, 035126 (2011)

**ETUDE DU DIOXYDE D'URANIUM
PAR CALCUL DE STRUCTURE
ELECTRONIQUE**

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$$

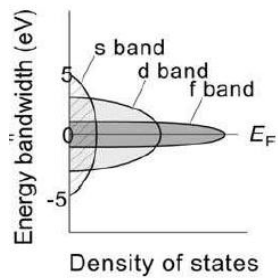
Aspect méthodologie :

- 1 ■ **Utiliser une méthode de calcul plus précise** que celle utilisée actuellement (**DFT+U**) pour décrire la structure électronique des matériaux fortement corrélés que sont les oxydes d'actinides : utilisation de la **DFT+DMFT** (Density Functionnal Theory + Dynamical Mean Field Theory)
- 2 ■ **Validation des approximations** utilisées pour l'étude de **l'incorporation de gaz rares (He, Kr, Xe)** dans UO_2 : interactions de van der Waals négligeables ?

Aspect application :

- Etudier les **chemins de migration du krypton** dans le dioxyde d'uranium
- Etudier **l'incorporation de produits de fission** dans le dioxyde d'uranium

1 – LES FORTES CORRELATIONS ELECTRONIQUES



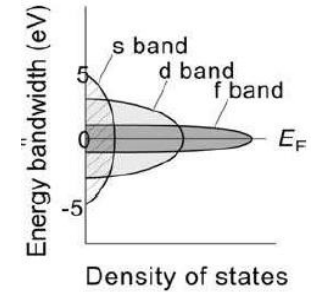
$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$$

Difficulté de la modélisation des composés d'actinides

■ Électrons 5f localisés : fortes corrélations électroniques

dues aux bandes 5f étroites

- Plusieurs états d'oxydations possibles pour les cations actinides
- Structures et propriétés magnétiques complexes (distorsion Jahn-Teller et ordre magnétique non-colinéaire dans UO_2)



UO_2 est un isolant de Mott paramagnétique à haute température

- Caractère isolant dû à la forte corrélation des électrons 5f
- Gap entre les bandes uranium 5f

Echecs de la DFT avec les approximations standards (LDA, GGA)

- Sous estime les **fortes corrélations électroniques**
- Les isolants de Mott sont trouvés métalliques, en particulier UO_2

Des approximations au-delà de la DFT standard doivent être utilisées

- **Fortes corrélations** : fonctionnelles hybrides, **DFT+U**, self interaction correction, **DFT+DMFT**. Jusqu'à aujourd'hui, seulement la DFT+U est utilisée pour l'étude des défauts ponctuels dans l' UO_2

- Un terme d'interaction coulombienne U est ajoutée entre les électrons 5f pour les localiser

$$\begin{array}{cc}
 E_{DC} & E_{ee} \\
 \downarrow & \downarrow
 \end{array}$$

- $$E_{LDA+U} = E_{LDA} - U \frac{N(N-1)}{2} + \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j$$

■ Limites de la DFT+U

- Ordre paramagnétique difficile à modéliser : nécessite un trop grand nombre d'atomes
- L'ordre et l'anisotropie des orbitales sont surestimés
- Solution de champ moyen statique : occupations électroniques fixes
- Convergence des calculs vers un grand nombre d'états métastables : moyens pour les éviter => par exemple : procédure développée au CEA du contrôle des matrices d'occupation

→ Passage à la **DFT+DMFT** (approximation Hubbard I)

[1] A.I. Lichtenstein, M.I. Katsnelson, Phys. Rev. B 57 (1998) 6884.

[2] S.L. Dudarev, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton, Physical Review B 57 (1998) 1505.

FORTES CORRELATIONS DES ELECTRONS 5f DANS LES COMPOSES D'ACTINIDES : COMPARAISON DFT+U / DFT+DMFT

- La **DFT+U** permet de décrire les interactions dans les solides avec la théorie de champ moyen statique

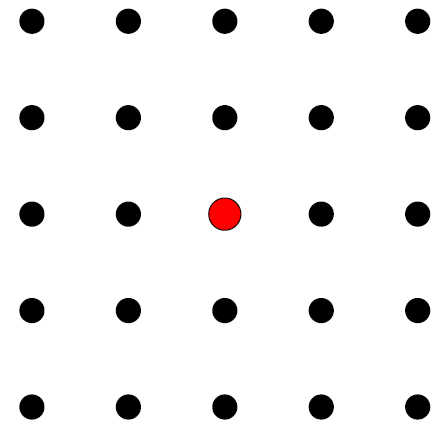
Idée principale : un **électron** est décrit dans un **champ effectif** de tous les **autres électrons**
⇒ Problème **Hartree-Fock** auto-cohérent

- La **DFT+DMFT** [1] permet de décrire les corrélations dans les solides au-delà de la théorie de champ moyen statique

Idée principale : Pour chaque **atome** pris séparément, les corrélations locales sont décrites précisément, dans le **champ effectif** des **autres atomes**

⇒ Problème d'impuretés auto-cohérent : **modèle d'impureté d'Anderson**

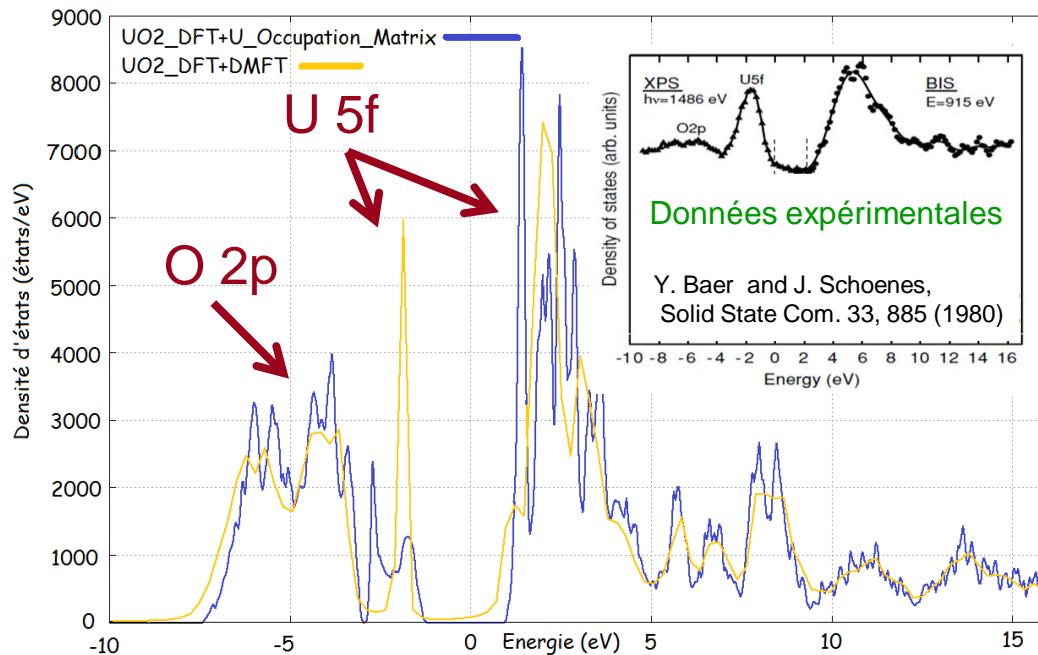
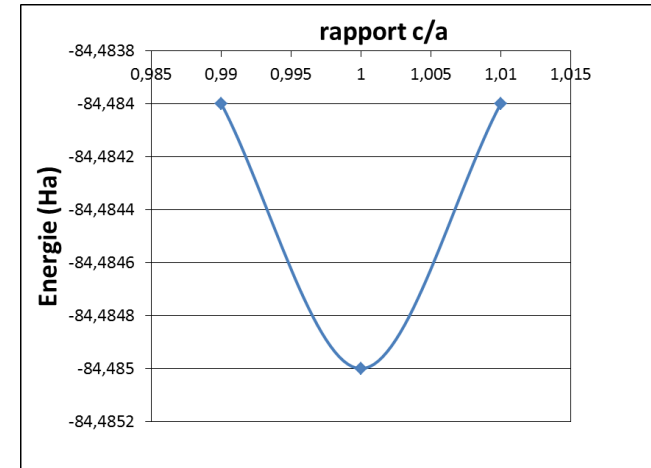
- **Fortes corrélations mieux décrites**
- Ordre **paramagnétique modélisable** avec un faible nombre d'atomes
- Le **système ne converge pas** vers des **états métastables**



[1] Georges *et al.*, Rev. Mod. Phys. 68, 13 (1996)

RÉSULTATS DFT+U / DFT+DMFT POUR LES PROPRIÉTÉS DU CRISTAL D'UO₂

	GGA+U (OMC)	GGA+DMFT	Exp.
Paramètre de maille (Å)	5.57 (a=b) 5.49 (c)	5.48	5.47
Module de compressibilité	194	206	207
C ₁₁ (GPa)	206	373	389
C ₁₂ (GPa)	188	123	119
C ₄₄ (GPa)	15	77	60



La DFT+DMFT préserve le réseau cubique de l'UO₂

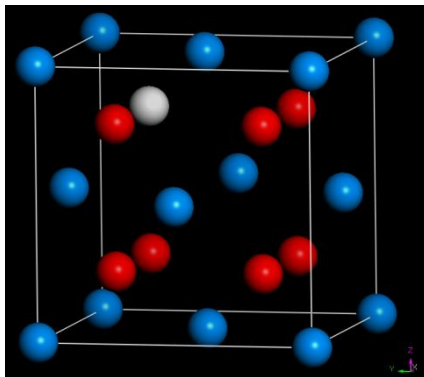
La DFT+DMFT améliore la description des propriétés électroniques et mécaniques de l'UO₂

Description améliorée grâce à la meilleure description de la forte corrélation et du magnétisme (paramagnétisme)

RÉSULTATS DE DFT+DMFT SUR LES DÉFAUTS PONCTUELS DE L'UO₂

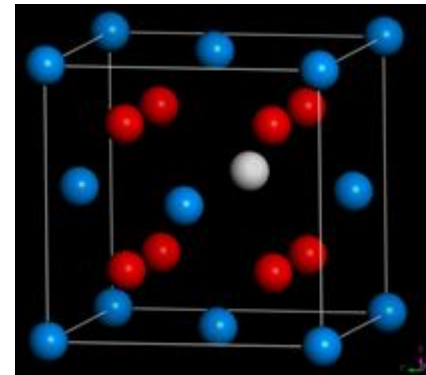
- Temps de calculs très longs en DFT+DMFT
- Supercellules de 12 atomes et 24 atomes

Lacune oxygène



$$E_{V_X}^{for} = E_{V_X}^{N-1} - \frac{1}{2}E_{O_2} - E_{UO_2}^N$$

Lacune uranium



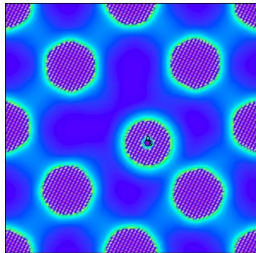
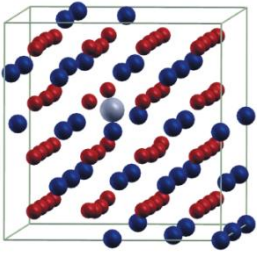
$$E_{V_X}^{for} = E_{V_X}^{N-1} - \frac{1}{4}E_{U_{m\acute{e}tal}} - E_{UO_2}^N$$

Energie de formation (eV)	Lacune oxygène
DFT+U (AFM)	6,27
DFT+DMFT (Paramagnétique - structure DFT+U AFM)	6,70

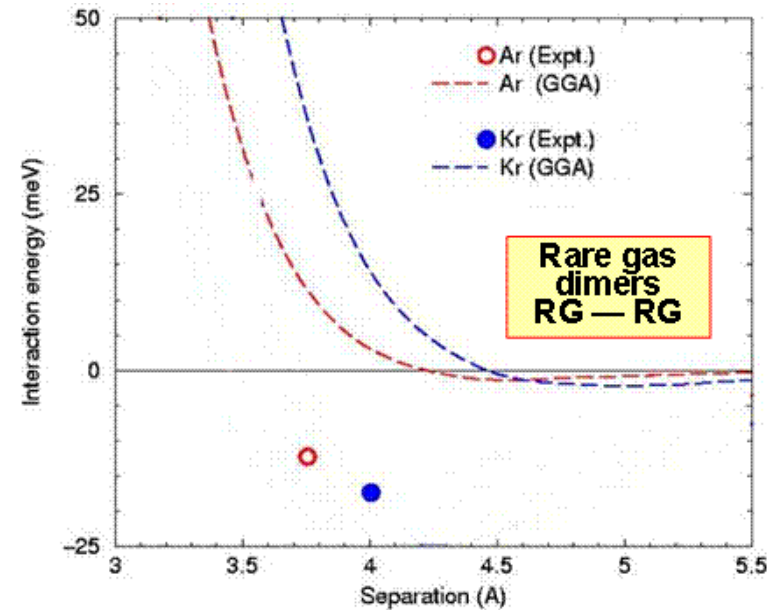
Différence d'environ **0,4 eV**
entre les deux méthodes

- La DFT+U donne des résultats cohérents par rapport à ceux de DFT+DMFT :
Calculs en cours sur les lacunes d'uranium et des défauts de Schottky

2 – DESCRIPTION DES LIAISONS FORMEES PAR LES GAZ RARES



- La DFT avec ses approximations locales ou semi-locales (LDA / GGA) ne décrit pas les **interactions longue portée** de **van der Waals (vdW)** – dispersion dues à la corrélation électronique dynamique / **non-locale**
- Echec de la LDA et de la GGA dans la description **des liaisons formées par les gaz rares** : dimères, clusters, ... [1]
- Etude de systèmes moléculaires modèles
⇒ Evaluation a priori de la précision sur la liaison GR - atome à couche incomplète en fonction du partage de densité électronique [2]



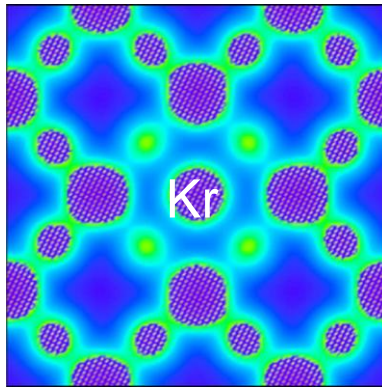
From Langreth *et al.* J. Phys.: Condens. Matter **21**, 084203 (2009)

[1] T. van Mourik, R. J. Gdanitz, J. Chem. Phys. **116**, 9620 (2002)

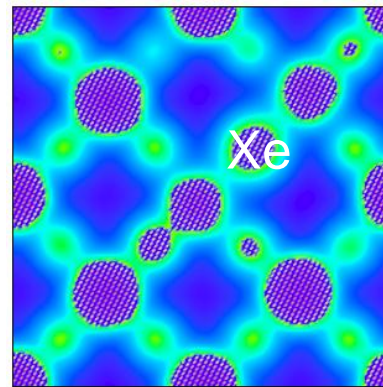
[2] Bertolus *et al.* Phys. Chem Chem. Phys. **14**, 553 (2012)

INCORPORATION DE GAZ RARES DANS UO_2 CARTES DE DENSITÉ ÉLECTRONIQUE

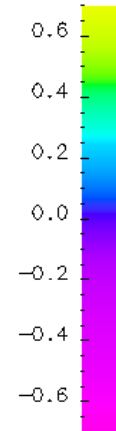
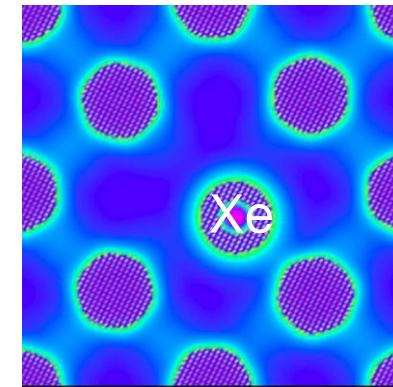
Kr en interstitiel



Xe dans lacune O



Xe dans Schottky



Différentes situations entre les différentes positions d'incorporation et entre les gaz rares

Des tests sur de nouvelles approximations prenant en compte les interactions de vdW doivent être réalisés

Fonctionnelles développées pour décrire les interactions de van der Waals : ajout d'un terme empirique ou **fonctionnelles de corrélation non locales**

■ Test de vdW-DF: *van der Waals density functional*

Fonctionnelle de la densité électronique prenant en compte les effets de la corrélation électronique non locale

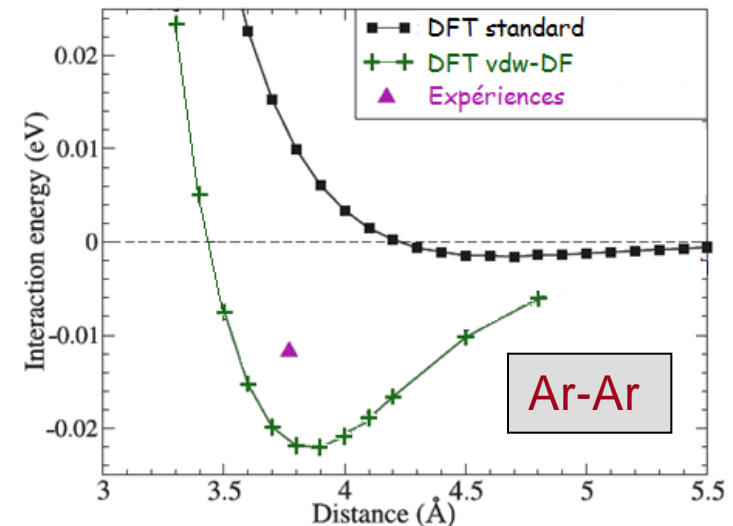
$$E_c[n] = E_c^{DFT}[n] + E_c^{nl}[n]$$

L'interaction de vdW entre pleins dans la correction non locale $E_c^{nl}[n]$ qui concerne seulement la fonctionnelle de corrélation

$$E_c^{nl} = \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}) \Phi^c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{r}')$$

Différentes formulations développées

- **vdW-DF 04** : Dion *et al.* Phys. Rev. Lett. 92, 246401 (2004)
Roman-Pérez *et al.* Phys. Rev. Lett. 103, 096102 (2009)
GGA= revPBE VASP
- **vdW-DF 10** : J. Klimeš *et al.*, J. Phys. Cond. Mat. 22, 022201 (2010)
GGA= optPBE VASP



Espejo *et al.*, Comp. Phys. Comm 183, 480 (2012)

ENERGIES D'INCORPORATION DE GAZ RARES DANS UO_2

Energie d'incorporation (eV)	DFT (GGA-PBE)
He interstitiel	0,56
He lacune oxygène	1,17
He lacune uranium	0,39
He en Schottky 2	0,12
Kr interstitiel	6,47
Kr site uranium	2,72
Kr en Schottky 2	1,20
Xe interstitiel	9,31
Xe site uranium	4,33
Xe en Schottky 2	1,77

Contribution vdW DF (eV)	04 RE	10 OR
He interstitiel	0,040	0,040
He lacune oxygène	0,002	0,004
He lacune uranium	-0,314	-0,314
He en Schottky 2	-0,176	-0,181
Kr interstitiel	/	-0,21
Kr lacune uranium	-0,87	-0,87
Kr en Schottky 2	-0,80	-0,80
Xe interstitiel	-0,07	-0,06
Xe lacune uranium	-0,91	-0,90
Xe en Schottky 2	-0,92	-0,91

Contribution de - **0,91 eV** à **-0,06 eV** des fonctionnelles vdW pour Kr et Xe :
variables et importantes pour les défauts les plus gros

Mais faible contribution des fonctionnelles vdW pour l'He : de **-0,31 eV** à **0,04 eV**

⇒ Non cohérent avec les cartes de densité et les résultats sur les systèmes modèles

Calculs en cours pour comprendre le comportement de ces fonctionnelles

- sur les défauts seuls
- sur des petites molécules et des agrégats et comparaison avec résultats *ab initio*
- sur d'autres systèmes solides

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

- La **DFT+U** est une **bonne approximation** pour les composés présentant des **fortes corrélations électroniques** mais il existe certaines limites (propriétés magnétiques, difficulté à atteindre l'état fondamental...) => La **DFT+DMFT** permet de **mieux décrire le combustible nucléaire UO_2** (calculs plus longs mais **plus précis**)

- D'après les premiers résultats, les fonctionnelles prenant en compte les interactions de **van der Waals** ont une **influence** non négligeable sur les **énergies d'incorporation de produits de fission** => Calculs supplémentaires en cours pour comprendre l'effet de ces fonctionnelles sur les énergies d'incorporation

- **Perspectives :**
 - Calcul des énergies de formation de défauts ponctuels/migration de produits de fission en incluant le **couplage spin orbite**
 - Calcul des énergies de **migration** du **krypton** dans l' UO_2
 - Poursuivre les calculs sur les énergies de formation de défauts et de migration de produits de fission pour contribuer à **l'approche multi-échelle** => Calculs pour la dynamique d'amas, dynamique moléculaire, etc

REMERCIEMENTS

Philippe Garcia DEC/SESC

Elizabetta Pizzi DEC/SESC

Serge Maillard DEC/SESC

Gérald Jomard DEC/SESC

Boris Dorado CEA/DAM



MATAV

TGCC/CCRT

CINES

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
Centre de Cadarache | 13108 Saint-Paul-Lez-Durance
T. +33 (0)4 42 25 70 00

Etablissement public à caractère industriel et commercial | RCS Paris B 775 685 019

DEN
DEC
SESC
LLCC