



Réunion Plénière du GDR ModMat



15-16 Octobre 2018

Sorbonne Université – site Jussieu - Amphi Charpak

Organisateurs : J. Goniakowski et C. Noguera (INSP, Paris)

Programme de la Réunion Plénière

Lundi 13h,

modératrice C. Goyhenex, IPCMS, Strasbourg

13h00 F. Berthier, SP2M/ICMMO, Orsay

Quand deux transitions de phase s'entremêlent, une analyse du système Au-Pd par le modèle des énergies de site

13h25 S. Combettes, CEMES, Toulouse

Morphologie de nanoparticules facettées Fe@Au: une étude expérimentale et théorique

13h50 C. Mottet, CINaM, Marseille

Nanoalliages de Pt-Ag : une structure cœur/coquille non-conventionnelle

14h15 V.-T. Tran, SRMP, CEA, Gif-sur-Yvette

Magnetic properties of Fe-Co alloys: A multiscale simulation study

14h40 G. D. Forster, LEM, ONERA, Châtillon sous Bagneux

Tight-binding model for magnetic materials such as Co and Fe

15h05 A. Schneider, SRMP, CEA, Gif-sur-Yvette

Etude théorique des corrélations entre le magnétisme et les propriétés des défauts dans les alliages de Fer-Manganèse cubiques centrés: de l'état fondamental aux températures finies

15h30 Pause-café

Lundi 16h

modérateur R. Tétot, SP2M/ICMO, Orsay

16h00 G. Ferlat, IMPMC, Paris

Quand les forces de dispersion font une vraie différence (dans les calculs DFT): quelques exemples inattendus

16h25 S. Ispas, L2C, Montpellier

Developing interaction potentials for modelling oxide glasses

16h50 Y. Ferro, PIIM, Marseille

Hydrogen coverage on tungsten surfaces versus Pressure and Temperature: a Thermodynamic model based on DFT data

17h15 H. Balout, CEMES, Toulouse

Design de Dispositifs Anti-Bactériens à Base de Nanoparticules d'Ag Implantées dans la Silice: Rôle de l'Interface Ag/SiO₂ dans le Relargage Contrôlé des Ions Ag⁺

17h40 H. Amara, LEM, ONERA, Châtillon sous Bagneux

Entropy driven stability of chiral single-walled carbon nanotubes

18h05 Y. J. Dappe, SPEC, CEA, Gif-sur-Yvette

Electrode en graphène pour l'Electronique Moléculaire : rôle de la brisure de symétrie sur le facteur d'atténuation

20h Diner, Barge du CROUS
Port de la Gare, Quai François Mauriac, Paris 13ème

Mardi 9h

modératrice F. Ribeiro, IRSN, Cadarache

9h00 M. Hayoun, LSI, Ecole Polytechnique, Palaiseau

Isotope effect on the collective proton transfer in hydrogen and deuterium fluoride crystals

9h25 T. Schuler, SRMP, CEA, Gif-sur-Yvette

KineCluE : code automatisé de calcul des coefficients de transport depuis l'échelle atomique

9h50 L. Huang, SRMP, CEA, Gif-sur-Yvette

Atomic scale modeling of the effect of forced atomic reactions on the thermodynamic and kinetic properties of Fe-based alloys under irradiation

10h15 M.-P. Gaigeot, LAMBE, Evry

Interfaces aqueuses minérales caractérisées par dynamiques moléculaires ab initio : lien structure-spectroscopies SFG

10h40 Pause-café

Mardi 11h10

modérateur T. Albaret, ILM, Villeurbanne

11h10 N. Vast, LSI, Ecole Polytechnique, Palaiseau

Hydrodynamic heat transport regime in bismuth: a theoretical viewpoint

11h35 S. Merabia, ILM, Villeurbanne

Thermal energy transfer across nanoscale vacuum gaps: results from lattice dynamics calculations combined with ab-initio force constants

12h00 L. Pizzagalli, Institut P, Poitiers

La plastique des nanoparticules : privilégier la taille ou les formes ?

12h25 A. Kraych, ILM, Villeurbanne

Effet des contraintes non-glissiles sur l'anisotropie plastique du tungstène

12h50 Déjeuner

Mardi 14h30

modérateur G. Trégliat, CINaM, Marseille

14h30 F. Bottin, DIF, CEA, Arpajon

Thermodynamic properties at high-pressure and high-temperature

14h55 I. C. Njifon, DEN, CEA, Cadarache

Étude des propriétés thermodynamiques et du piégeage des gaz de fission dans l'oxyde mixte d'uranium et de plutonium par la méthode DFT+U

15h20 P. Eyméoud, IRSN, Saint-Paul-lez-Durance

Atomistic modelling of nuclear cladding embrittlement by hydrides

15h45 fin

Quand deux transitions de phase s'entremêlent,
une analyse du système Au-Pd par le modèle des énergies de site.

F. Berthier¹, J. Creuze¹, T. Gabard¹, B. Legrand², C. Marinica², C. Mottet³.

¹ SP2M/ICMMO, Univ. Paris Sud, UMR 8182, Univ. Paris-Saclay, F91405 Orsay Cedex.

² CEA, DEN, SRMP, Univ. Paris-Saclay, F91191 Gif-sur-Yvette Cedex.

³ Aix-Marseille Université, CNRS, CINaM UMR7325, Campus de Luminy, F13288 Marseille

La détermination et la compréhension des diagrammes de phases en volume est un point de passage obligé pour l'étude des diagrammes de phases plus complexes, tels que ceux des surfaces d'alliage ou des nanoalliages. Pour un système donné, les calculs actuels reposent principalement sur le calcul *ab initio* d'un grand nombre de structures ordonnées à différentes concentrations. Par la suite, la cluster expansion (CE) permet d'en extraire un jeu d'interactions (paire et n-uplets) pour chaque concentration étudiée et le diagramme de phases est alors obtenu par des méthodes de physique statistique sur réseau (CVM ou simulations Monte Carlo). Nous proposons une approche inverse qui consiste à extraire les énergies de site de solutions solides aléatoires d'un système pour décrire le diagramme de phase aux plus basses températures.

Nous illustrons cette approche dans le cas du système Au-Pd. Le diagramme de phases obtenu à l'aide d'un potentiel interatomique à N-corps présente une caractéristique très inattendue pour un alliage à tendance à l'ordre : une lacune de miscibilité entre Pd et $\text{Au}_c\text{Pd}_{1-c}$ (avec $c \approx 0.2$) persiste au-dessus de la température critique ordre/désordre du composé AuPd_3 . L'analyse des simulations Monte Carlo avec relaxations via une approche sur réseau permet de déterminer les contributions enthalpiques et entropiques de l'enthalpie libre de permutation, dont l'entropie vibrationnelle qui se révèle être en très bon accord avec un calcul direct. Finalement, nous utilisons le modèle des énergies de sites récemment développé pour détailler les forces motrices pilotant le diagramme de phases, ce qui nous permet de montrer que la caractéristique étonnante décrite ci-dessus résulte d'une compétition entre effet élastique et effet chimique.

Morphologie de nanoparticules facettées Fe@Au: une étude expérimentale et théorique

S. Combettes^{1,*}, P. Benzo¹, B. Pecassou¹, F. Calvo², N. Combe¹, A. Ponchet¹, M.J. Casanove¹ et M. Benoit¹

¹ CEMES, CNRS UPR 8011 and Université de Toulouse, 29 rue Jeanne Marvig, F-31055
Toulouse cedex4, France

² LIPHY, CNRS UMR 5588 and University Grenoble Alpes, 140 Av. de la physique, F-38058
Grenoble cedex9, France

* segolene.combettes@cemes.fr

RESUME

Contrôler la synthèse et la morphologie de nanoparticules bimétalliques est un enjeu majeur afin de répondre aux demandes de plus en plus importantes du monde des nanotechnologies. La présence de deux métaux combinés avec des effets de taille favorise à la fois la présence de propriétés originales, absentes dans le métal seul, et la multifonctionnalité. Parmi les différents arrangements chimiques possibles, la configuration cœur-coquille permet de préserver les propriétés de chaque métal tout en favorisant les interactions entre eux. D'autre part, les nanoparticules cœur-coquilles peuvent nous permettre de stabiliser efficacement les facettes de certaines surfaces dont la réactivité est particulièrement intéressante, par exemple en catalyse ou pour l'ancrage de molécules biologiques. Cependant, toutes ces évolutions nécessitent que la structure et la morphologie des nanoparticules cœur-coquille soient maîtrisées pour devenir prédictibles.

Ici, nous nous intéressons aux nanoparticules cœur-coquille Fe@Au. Dans cette configuration la coquille d'or, qui est biocompatible, protège le cœur de fer de l'oxydation tout en préservant ses propriétés magnétiques. De plus, la coquille d'or facilite l'ancrage de molécules biologiques, ce qui fait de ces nanoparticules des candidats intéressants pour des applications médicales (hyperthermie, drug delivery ...).

Récemment, des nanoparticules Fe@Au affichant une morphologie polyédrique originale et dont la taille est comprise entre 5 et 15 nm, ont été synthétisées avec succès par voie physique grâce à un équipement de pulvérisation cathodique à ultravide [1]. Dans ce travail, les effets de la quantité de métal déposé et de la température sur la taille et la morphologie des nanoparticules sont étudiés expérimentalement et théoriquement. Des techniques de microscopie électronique (HREM, STEM-HAADF, EDX) sont utilisées afin d'analyser la croissance des nanoparticules. Des simulations de type Parallel tempering Monte Carlo utilisant un potentiel semi-empirique EAM [2] ont été réalisées dans le but de déterminer les morphologies d'équilibre des nanoparticules en fonction de la température, pour une épaisseur de coquille fixée.

REFERENCES

- [1] C. Langlois, P. Benzo, R. Arenal, M. Benoit, J. Nicolai, N. Combe, A. Ponchet, and M. J. Casanove, "Fully crystalline faceted Fe-Au core-shell nanoparticles", *Nano Letters* **15**, 5075 (2015).
- [2] F. Calvo, N. Combe, J. Morillo and M. Benoit, "Modeling iron-gold nanoparticles using a dedicated semi-empirical potential: application to the stability of core-shell structures" *J. Phys. Chem. C*, **121**, 4680-4691 (2017).

Nanoalliages de Pt-Ag : une structure cœur/coquille non-conventionnelle.

A. Front^a, B. Legrand^b, R. Ferrando^c, G. Tréglia^a, C. Mottet^a

^a*CINaM – CNRS / Aix-Marseille Université, Marseille, France*

^b*SRMP-CEA, DEN, Université Paris-Saclay, Gif-Sur-Yvette, France*

^c*Dipartimento di Fisica, Università di Genova, Italie*

e-mail:mottet@cinam.univ-mrs.fr

Les nanoalliages constituent un terrain de jeu attractif pour les théoriciens, comme pour les expérimentateurs, puisqu'ils présentent un grand nombre de degrés de liberté au niveau de leur structure, morphologie, et ordre chimique, auxquels s'ajoutent des questions thermodynamiques et cinétiques liées à leur taille finie [1].

L'étude des systèmes à tendance à la démixion d'une part, conduisant à des structures coeur/coquille ou Janus, et celle des systèmes à tendance à l'ordre, d'autre part, où la ségrégation de surface peut se trouver en synergie, ou en compétition, avec la tendance à l'ordre au cœur, ont montré une grande variété de comportements que l'on peut classer en fonction de la tendance à l'ordre en volume et de la tendance à la ségrégation en surface [3-5].

Le système Pt-Ag est emblématique dans sa tendance à l'ordre en volume puisqu'il présente une phase ordonnée $L1_1$ à l'équiconcentration, tout en formant une lacune de miscibilité de part et d'autre de cette phase avec les deux solutions solides riche en Pt, et riche en Ag. Par ailleurs, il présente une forte ségrégation superficielle de l'argent.

A l'aide de simulations numériques Monte Carlo et d'un potentiel interatomique de type N-corps dérivé d'un formalisme en liaisons fortes, nous caractérisons les isothermes de ségrégation et de mise en ordre pour des agrégats de quelques nms et comparons nos résultats à des observations de microscopie électronique haute résolution sur des nanoparticules de tailles équivalentes élaborées sous ultra-vide [6] à l'ICMN Orléans. L'obtention expérimentale de la phase $L1_1$ pour des nanoparticules de très petite taille, concomitante avec la ségrégation d'une coquille d'argent, sont deux phénomènes qui valident notre modèle semi-empirique. De plus nous montrons que la phase $L1_1$ est fortement contrainte par la coquille d'argent, ce qui conduit à faire ségréger une sous-couche de Pt juste sous le couche de surface, qu'il est encore difficile de caractériser expérimentalement.

1. R. Ferrando, R. L. Johnston, C. Louis, *PCCP Themed issue: Recent advances in the chemical physics of nanoalloys* **17**, 27903, (2015).
2. L. Delfour, J. Creuze, B. Legrand, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 205701 (2009); D. Boichicchio, R. Ferrando, *Phys. Rev. B* **87**, 165435 (2013)
3. A. De Clercq, S. Giorgio, C. Mottet, *J. Phys.: Condens. Matter* **28**, 064006 (2016).
4. B. Zhu, H. Guesmi, J. Creuze, B. Legrand, C. Mottet, *PCCP* **17**, 28129 (2015).
5. A. Lopes, G. Tréglia, C. Mottet, B. Legrand, *Phys. Rev. B* **91**, 035407 (2015).
6. J. Pirart, thèse en préparation.

Magnetic properties of Fe-Co alloys: A multiscale simulation study

Van-Truong Tran¹, Frédéric Soisson¹ and Chu-Chun Fu¹

¹SRMP, CEA Saclay, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif-sur-Yvette, France

Although the excellent magnetic properties of Fe-Co alloys were already reported by Elmen[1] in 1929, Fe-Co alloy has been only in a renewal of interests since the 1970s as the demands of magnetic applications at very high temperatures which are needed for aerospace technologies, weapon systems and commercial products.[2,3]

Since then it has attracted continued efforts of scientists in demonstration of the magnetic properties of this materials at distinct conditions and levels of Co concentration. The experimental phase diagram of the binary Fe-Co alloys was established for the first time in 1973 by Clegg and Buckley and then in more detail by Nishizawa et al. in 1990.[4] In the attempts to explain the experimental data, different thermodynamic studies have been developed such as the calculation of phase diagram (CALPHAD). However, such empirical methods strongly depend on the fitting with experimental data and being less transparent for applying to other systems for searching novel properties. On the other hands, multiscale simulations with combination of the density functional theory (DFT) and semi-empirical methods such as effective interaction models (EIM) could be an efficient way for investigation of various structures of alloys and at different scale sizes and with high accuracy.

Our study in an attempt to explore the magnetic properties in binary and defective Fe-Co systems using a multiscale simulation scheme. DFT calculations are first carried out to examine key energetic and magnetic properties. These results display negative mixing energies of binary FeCo alloys at all levels of Co content, and thus demonstrating the strong mixing tendency of Fe and Co atoms. It also confirms with experiments that B2 phase is the most stable one of this alloy. Moreover, the outcomes point out a significant enhancement of the magnetic moment of Fe in the presence of Co, from 2.2 to 2.6. An analysis of magnetization depending on local environment and a simple analytical model are also executed to elucidate this interesting phenomenon.

These data are then employed to parameterize a rigid-lattice effective interaction model, which explicitly accounts for both chemical and magnetic degrees of freedom. This effective model is then used in combination with Atomistic Kinetic Monte Carlo (AKMC) simulations for studying formation and diffusion of vacancies and solutes at different temperatures.

References

- [1] Elmen G 1929 Magnetic material and appliance US1739752A
- [2] Fingers R T and Rubertus C S 2000 Application of high temperature magnetic materials *IEEE Trans. Magn.* **36** 3373–5
- [3] Sourmail T 2005 Near equiatomic FeCo alloys: Constitution, mechanical and magnetic properties *Prog. Mater. Sci.* **50** 816–80
- [4] Massalski T B and Kamoto H 1990 *Binary alloy phase diagrams* (ASM International)

Tight-binding model for magnetic materials such as Co and Fe

G. D. Förster¹, V.-T. Tran², C.-C. Fu², F. Ducastelle¹, and H. Amara¹

¹Laboratoire d'Etude des Microstructures, ONERA-CNRS

²DEN-Service de Recherches de Métallurgie Physique, CEA, Université Paris-Saclay

The simulations of magnetic materials at finite temperature requires precise and efficient models. Finite temperature properties for reasonably large systems are currently out of reach of electronic structure calculations, while more empirical models are not realistic enough for complex phenomena such as magnetism. The tight-binding formulation naturally allows to include magnetism via the Stoner model [1], while the fourth-moment approximation provides the possibility of fast calculations of band energies, and gives, therefore, access to properties at finite temperature for large-scale systems [2].

On the basis of DFT data for lattice constants, cohesive energies, and elastic constants, we search a parameterization for pure Co and Fe, examples of weak and strong ferromagnets, respectively. Using parallel tempering Monte Carlo simulation as a global optimization technique, the parameter space of the model is systematically explored [3]. Finally, applying local optimization strategies yields parameter sets that satisfactorily reproduce the reference data.

With this model, we evaluate the effect of magnetism on elastic constants and the relative stability of different allotropes at zero temperature which is crucial in pure systems [1] and alloys [4]. Highly efficient Monte Carlo simulations of Co and Fe nanoparticles give access to their properties at finite temperature. In particular, we were interested in the magnetic properties of the particles at their surface as a function of temperature. Furthermore, we evaluated the effect of magnetism on their melting temperature.

[1] D. Pettifor "Bonding and structure of molecules and solids", Oxford science publications (1995).

[2] H. Amara et al., Phys Rev. B **79**, 014109 (2009)

[3] G. D. Förster et al., Phys. Rev. B **92**, 165425 (2015)

[4] S. Karoui et al., J. Phys. Cond. Matt. **25**, 056005 (2013)

Etude théorique des corrélations entre le magnétisme et les propriétés des défauts dans les alliages de Fer-Manganèse cubiques centrés: de l'état fondamental aux températures finies

ANTON SCHNEIDER¹, CHU CHUN FU¹, FRÉDÉRIC SOISSON¹, AND CYRILLE BARRETEAU²

¹*CEA, DEN, Service de Recherches de Métallurgie Physique (SRMP), Université Paris-Saclay
F-91191 Gif sur Yvette, France*

²*Service de Physique de l'Etat Condensé (SPEC), CEA, CNRS, Université Paris-Saclay
F-91191 Gif sur Yvette, France*

ABSTRACT

Le comportement magnétique d'un soluté 3d dans une matrice de Fer peut être très sensible à l'environnement local, c'est notamment le cas du Manganèse. Les alliages Fe-Mn cubiques centrés sont étudiés par DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité) afin de mieux comprendre les propriétés des états magnétiques de plus basse énergie.

Plusieurs minima énergétiques sont déterminés dans les cas les plus simples d'un atome de Mn isolé ou d'un dimère de Mn dans le Fe bcc. Le paysage magnéto-énergétique est analysé dans l'approximation du magnétisme collinéaire et au delà. Une corrélation directe est identifiée entre la charge électronique locale et le moment magnétique local d'un soluté de Mn, qu'il soit isolé ou au sein d'un petit agrégat. En particulier, la présence d'une lacune à proximité d'un atome de Mn, entraînant une baisse de la charge locale, tend à favoriser l'interaction antiferromagnétique Fe-Mn tandis que la présence d'une impureté interstitielle ayant une forte hybridation électronique avec le Mn peut favoriser l'interaction ferromagnétique Fe-Mn.

Les propriétés énergétiques et magnétiques des solutions solides aléatoires Fe-Mn sont étudiées de façon systématique pour toutes les concentrations de Mn. Une tendance à la démixion est clairement notée. Le moment magnétique moyen des atomes de Mn tend à se coupler de façon antiparallèle (resp. parallèle) aux moments des atomes de Fe du réseau pour une concentration en Mn plus basse (resp. plus haute) que 6%. On montre que la concentration de transition diminue en considérant des agrégats de Mn (qui sont énergétiquement favorables). Les désaccords entre les prédictions expérimentales et théoriques sur cette concentration critique du changement de comportement magnétique du Mn sont discutés à la lumière des résultats obtenus.

Les résultats DFT sont utilisés pour paramétrer des modèles magnétiques de type Heisenberg, prenant en compte la présence de lacunes. Ces modèles couplés à la simulation Monte Carlo nous permettent d'étudier les effets du magnétisme sur le comportement des lacunes dans les alliages Fe-Mn en fonction de la température. Une attention particulière est donnée au rôle de l'ordre magnétique à courte distance sur l'énergie de formation des lacunes, en fonction de la température.

Quand les forces de dispersion font une vraie différence (dans les calculs DFT): quelques exemples inattendus

Guillaume Ferlat

*Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie,
Sorbonne Université, Paris, France*

Au sein de la communauté faisant usage de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), l'importance de la prise en compte des forces de van der Waals (vdW) s'est progressivement établie au cours des dernières années et ceci pour une classe de problématiques de plus en plus large (qui dépasse les cas les plus évidents tels que les systèmes moléculaires, lamellaires, gaz rares, adsorption, ...). J'illustrerai dans cet exposé par quelques exemples récents [1-3] que même dans des systèmes a priori dominés par des liaisons beaucoup plus fortes (e.g. systèmes iono-covalents), la prise en compte des forces vdW peut donner lieu à des descriptions qualitativement (et pas seulement quantitativement) différentes. Les problématiques incluent : le polymorphisme dans SiO₂ [1] et B₂O₃ [2], la solvatation aqueuse de métaux de transition [3].

[1] H. Hay *et al.*, Phys. Rev. B (2015).

[2] G. Ferlat *et al.*, soumis; G. Ferlat *et al.*, Nature Mat. **11**, 925 (2012).

[3] M. Ducher *et al.*, J. Chem. Theory Comput. **13**, 3340 (2017).

Developing interaction potentials for modelling oxide glasses

S. Sundararaman^{1,2}, L. Huang¹, S. Ispas^{*2}, and W. Kob²

¹Department of Materials Science and Engineering, Rensselaer Polytechnic Institute – Troy, USA

²Laboratoire Charles Coulomb (L2C) – Univ. Montpellier, CNRS, France

We propose a new scheme to parametrize effective pair potentials that can be used to simulate oxide glasses. As input data for the optimization we use the radial distribution functions of the liquid and the vibrational density of state of the glass, both obtained from ab initio simulations, as well as experimental data on the pressure and/or composition dependence of the density and the elastic moduli of the glass [1].

For the case of silica we find that this new scheme allows to find potentials that are significantly accurate than previous ones even if the functional form is the same, thus demonstrating that even simple two-body potentials can be superior to more complex three-body potentials. We have tested the new potential by calculating the pressure dependence of the elastic moduli and find a good agreement with the corresponding experimental data.

For binary alkali (lithium, sodium, potassium) silicate glasses, the new potentials allow to reproduce the composition dependence of both density and elastic moduli. Further, we examine the capabilities of these potentials for studying ternary compositions containing two alkali oxides, and we find that they are reliable even if they have been developed for binary compositions.

Simplicity of the functional form also makes these potentials computationally more efficient than potentials with more complex functional forms, and hence more suitable for simulations involving large length and/or time scales.

[1] S. Sundararaman, L. Huang, S. Ispas, and W. Kob, "New optimization scheme to obtain interaction potentials for oxide glasses", *J. Chem. Phys.* **148** 194504 (2018)

*Presenting author, email : simona.ispas@umontpellier.fr

Hydrogen coverage on tungsten surfaces versus Pressure and Temperature: a Thermodynamic model based on DFT data

Z. A. Piazza^a, M. Ajmalghan^a, Y. Ferro^{*a}

R. D. Kolasinski^b

^a *Laboratoire PIIM, Aix-Marseille Université/CNRS, Avenue escadrille Normandie-Niemen, 13397, Marseille, France*

^b *Sandia National Laboratories, Energy Innovation Department, Livermore, California 94551, USA*

The International Thermonuclear Experimental Reactor (ITER) is currently being built in Cadarache, France. The internal walls of the vacuum vessel or tokamak will have to sustain high heat loads and bombardment of particles, among them hydrogen isotopes' nuclei. The most exposed parts of the vessel will be made of tungsten, a material to which this study is devoted.

The interaction of tungsten with hydrogen is consequently the aim of many theoretical and experimental modellings in Labs. From the experimental point of view, Temperature Program Desorption (TPD) is widely used to determine the behavior of hydrogen in tungsten depending on the temperature. These experiments are assisted by numerical simulation to understand the trapping mechanisms and determine the type of defects with which hydrogen interacts. Nevertheless, in most simulation, the surface effects are often neglected altogether or fitted without justification from atomic-scale data.

We computed by DFT the energies of the most stable configurations of hydrogen adsorbed on the W(110) and W(100) surfaces from low coverages up to the point where adding one more hydrogen to the surface results in the spontaneous desorption of a H₂ molecule.

Based on the vibrational properties of the system along with the rotational and vibrational properties of H₂ in the gas phase, we built the Gibb's free energy function at each coverage. The minimum in energy of this function yield the coverage at equilibrium at finite temperature and pressure. We further plotted a P-T diagram of the coverage ratio of hydrogen on top of both W(110) and W(100) surfaces that allows to determine the state of the surface depending on the pressure and the temperature. These results are compared with experimental results from Low Energy Ion Scattering and Direct Recoil Spectroscopy obtained in the framework of a collaboration.

The diffusion of hydrogen in the sub-surface and the recombination of H₂ on the W(110) and W(100) surfaces was then investigated. The related activation barriers were determined depending on the hydrogen coverage of the surface. We were finally able to determine the range of temperature and pressure in which the recombination mechanism becomes the rate limiting step during TPD experiments. This corresponds to temperature above 450K to 500K and pressure around 10⁻⁸ Pa, which falls in the conditions where the main of desorption peak is observed during TPD of hydrogen from tungsten.

*Corresponding author: yves.ferro@univ-amu.fr

Design de Dispositifs Anti-Bactériens à Base de Nanoparticules d'Ag Implantées dans la Silice: Rôle de l'Interface Ag/SiO_2 dans le Relargage Contrôlé des Ions



Hilal Balout*¹, Nathalie Tarrat¹, Joel Puibasset², Caroline Bonafos¹, Magali Benoit¹

¹CEMES, CNRS, Toulouse,²ICMN, Université Orleans, Orleans, France

Les nanoparticules d'argent ($AgNP$) sont largement utilisées dans le secteur de la santé et dans l'industrie en raison de leur activité antimicrobienne exceptionnelle. Dans des travaux antérieurs¹, l'effet toxique sur la photosynthèse d'algues de petites $AgNPs$ (taille <20 nm) implantées dans une couche de silice amorphe a été démontré. Cet effet toxique est dû au relargage d'ions Ag^+ dans le milieu aqueux, lequel s'est révélé fortement dépendant (*i*) de la distance à laquelle les $AgNPs$ sont enterrées sous la surface libre de silice et (*ii*) des propriétés structurales de la matrice de silice. Afin d'ajuster finement la vitesse de relargage des ions Ag^+ par ces nanocomposites, il est nécessaire de déterminer quels sont les facteurs clés limitant ou favorisant la diffusion ionique à l'intérieur de la matrice de silice.

Afin de mieux comprendre les mécanismes de relargage des ions Ag^+ , nous avons tout d'abord modélisé par DFT l'interface entre la silice amorphe et les facettes cristallines les plus denses des $AgNPs$ (100), (110) et (111). Les premiers résultats obtenus montrent une réorganisation structurale importante au niveau de ces interfaces accompagnée de l'apparition de défauts dans la silice, ces phénomènes pouvant constituer une première étape dans le mécanisme de relargage des ions argent dans le milieu cible.

1. A. Pugliara et al., *Science of the Total Environment* 565, 863–871 (2016)

Entropy driven stability of chiral single-walled carbon nanotubes

Yann Magnin¹, Hakim Amara², François Ducastelle², Christophe Bichara¹

¹CNRS and Aix-Marseille Univ; Marseille; France ²CNRS and ONERA; Chatillon; France

Since 25 years, significant progress has been achieved in the controlled synthesis of Single Walled Carbon Nanotubes (SWNTs), but we are still facing difficult issues concerning the yield and selectivity of their synthesis by Catalytic Chemical Vapor Deposition. The choice of a catalyst is critical, and hitherto made by trial and error. In fact, we don't know what are the required properties of a "good" catalyst for a selective SWNT growth.

Here, we answer this question by developing a statistical thermodynamics model, that in the case of a perpendicular growth [1,2], enables to relate the stable (n,m) tube structure, to the tube/catalyst interfacial energies for zigzag (E_{int}^Z) and armchair (E_{int}^A) edges and the temperature. This model shows that, at low temperature, only zigzag or armchair tubes should be stable. Chiral tubes become stable at higher temperature because of the configurational entropy of the tube edge, that is indeed the key element of the model. This enables to produce chiral stability maps or "chirality phase diagrams" displayed in that enables to understand under which conditions, a near armchair distribution can be obtained, and accounts for the temperature evolution of the chiral distributions reported in a number of experiments.

The model [3,] its relevance, usefulness, implications on our understanding of SWNT growth mechanisms, and possible improvements will be discussed.

[1] M.-F. C Fiawoo *et al.* Phys. Rev. Lett., **108**, 195503 (2012).

[2] M. He *et al.* Nanoscale **10**, 6744 (2018).

[3] Y. Magnin *et al.* Entropy driven stability of chiral single-walled carbon nanotubes.

Submitted. <https://arxiv.org/abs/1803.07350>

Electrode en graphène pour l'Electronique Moléculaire : rôle de la brisure de symétrie sur le facteur d'atténuation

Yannick J. Dappe

Service de Physique de l'Etat Condensé (UMR 3680 CNRS-CEA Saclay)

E-mail: yannick.dappe@cea.fr

Les jonctions à une seule molécule constituent les briques élémentaires de l'Electronique Moléculaire. En ce sens, la compréhension des phénomènes de transport électronique dans ces systèmes demeure un défi important. Les propriétés de transport dans les jonctions moléculaires sont liées à différents facteurs tels que la longueur de la molécule, les propriétés de couplage aux contacts, ou encore l'alignement des niveaux électroniques entre la molécule et les électrodes. Dans ce cadre, l'utilisation d'électrodes en graphène pour former des nouveaux types de jonctions asymétriques donne un éclairage nouveau sur les propriétés de transport électronique dans ces systèmes, et en particulier pour ce qui concerne l'atténuation du courant électrique dans les molécules.

Au cours de cette présentation, après une brève introduction au transport électronique dans les jonctions moléculaires, je présenterai mes travaux récents sur l'étude des facteurs d'atténuation dans les jonctions hybrides métal-molécule organique-graphène, en discutant en particulier des aspects de brisure de symétrie induits par l'utilisation d'une électrode en graphène. On montrera ainsi que cet effet est lié à l'asymétrie du couplage entre les deux extrémités de la jonction, entre liaison covalente et liaison van der Waals et qu'il en résulte une plus faible atténuation électrique que dans les jonctions moléculaires standard à base d'électrodes métalliques.

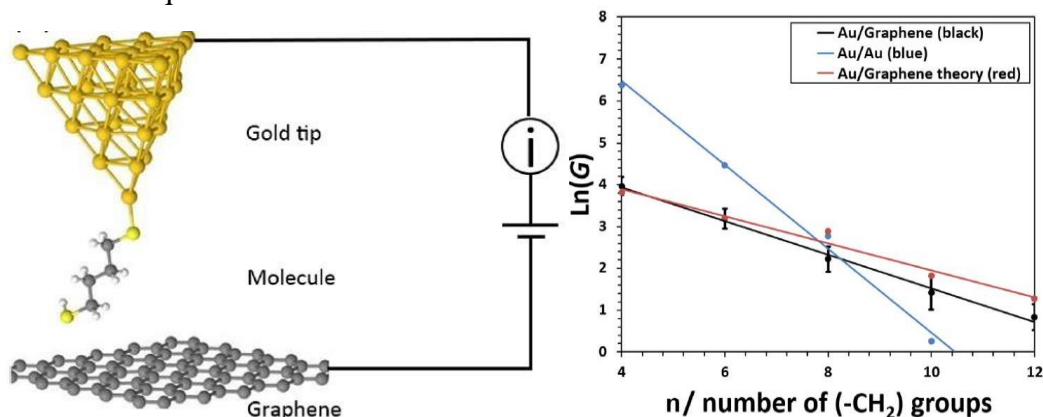


Fig. 1: (gauche) représentation schématique d'une jonction hybride métal-molécule organique-graphène et (droite) évolution de la conductance électronique en fonction de la longueur de la molécule pour différents types d'électrodes.

Références

- [1] Q. Zhang, S. Tao, R. Yi, C. He, C. Z. Zhao, W. Su, A. Smogunov, Y. J. Dappe, R. J. Nichols, and L. Yang, **J. Phys. Chem. Lett.** **8**, 5987 (2017).
- [2] Q. Zhang, L. Liu, S. Tao, C. Wang, C. Z. Zhao, C. González, Y. J. Dappe, R. J. Nichols, and L. Yang, **Nano Letters** **16**, 6534 (2016).
- [3] Y.J. Dappe, C. González and J. C. Cuevas, **Nanoscale** **6**, 6953 (2014).

Isotope effect on the collective proton transfer in hydrogen and deuterium fluoride crystals

Marc Hayoun, LSI, École Polytechnique, CEA, CNRS, Palaiseau
Hichem Dammak, SPMS, CentraleSupélec, CNRS, Gif-sur-Yvette

The orthorhombic structure of hydrogen fluoride (HF) consisting of planar hydrogen-bonded zigzag chains of HF molecules [1-2] offers the possibility of collective multiple proton hopping, as in liquid water [3] and ordinary ice (hexagonal ice Ih) [4]. The collective proton transfer could occur through the formation and concomitant cleavage of covalent bonds involving neighboring molecules. The small mass of the proton means that it is inherently quantum mechanical in nature, and nuclear quantum effects (NQE) such as zero-point motion, quantum delocalization, and quantum tunneling are relevant. Among the hydrogen halides, HF is the one having the strongest hydrogen bond because the largest electronegativity of fluorine and hence provides a rich playground for the study of the impact of NQE on proton position disorder.

We report a simulation study at $T = 100$ K of the HF and DF crystals by using the quantum thermal bath path-integral molecular dynamics (QTB-PIMD) simulation technique [5] that efficiently takes into account the NQE. The interactions were modeled from first principles within the framework of density functional theory (DFT).

An important isotope effect on the proton position disorder has been observed. The deuterons within a zigzag chain simultaneously flip between covalent and hydrogen bonds. Correlatively, the distances between their two first fluoride neighbors vary and reach a minimum value at the saddle point. The height of the associated static barrier normalized for one deuteron is 29.2 meV between two close wells corresponding to a deuteron hopping length of 0.36 Å. The simulated probability density for DF indicates that the deuterons flip between two stable positions due to the barrier crossing through the tunnel effect. In the case of HF, the protons are located at mid-distance between their two first fluoride neighbors. This evidences the symmetrization of the H-bonds, and indicates that the proton zero-point energy is above the barrier top. The overall decrease of the F–H–F length in both crystals corresponds to a large decrease of the H-bond length and a slight increase of the length of the covalent bond. In agreement with experimental data, the deuteration results in an Ubbelohde effect [6] which corresponds to an increase of the hydrogen bond length and an elongation of the F–F distance.

- [1] M. Atoji, W. N. Lipscomb, *Acta Cryst.* 7 (1954) 173.
- [2] M. W. Johnson, E. Sandor, E. Arzi, *Acta Cryst. B* 31 (1975) 1998.
- [3] E. Codorniu-Hernández, P. Kusalik, G. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 110 (2013) 13697.
- [4] C. Drechsel-Grau, D. Marx, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 2623.
- [5] F. Briec, H. Dammak, M. Hayoun, *J. Chem. Theory Comput.* 12 (2016) 1351.
- [6] A. R. Ubbelohde, K. J. Gallagher, *Acta Cryst.* 8 (1955) 71.

KineCluE : code automatisé de calcul des coefficients de transport depuis l'échelle atomique

T. Schuler^{1,2,*}, L. Messina¹, M. Nastar¹

¹. DEN-Service de Recherches de Métallurgie Physique, CEA, Université Paris-Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette, France

². Mines Saint-Etienne, Univ Lyon, CNRS, UMR 5307 LGF, Centre SMS, F-42023 Saint-Etienne, France

*contact : thomas.schuler@cea.fr

La cinétique des matériaux gouverne de nombreux phénomènes tels que les transformations de phase et la précipitation, ou encore la ségrégation à l'équilibre et hors d'équilibre. Il est donc impératif de pouvoir évaluer les propriétés cinétiques d'un alliage. La difficulté réside dans les différences d'échelles de temps entre les mécanismes de diffusion des espèces à l'échelle atomique et les échelles de temps sur lesquelles se déroulent les phénomènes évoqués ci-dessus. Une approche multi-échelle combinant plusieurs techniques de modélisation permet de résoudre ce problème d'échelles de temps, mais encore faut-il parvenir à réaliser le changement d'échelle, c'est-à-dire à avoir une description simplifiée d'un phénomène qui parvient à capturer l'essentiel de la physique de l'échelle sous-jacente.

Le calcul des coefficients de transport macroscopiques à partir des mécanismes de saut à l'échelle atomique est un défi mathématique qui n'a pas encore trouvé de réponse générale. En cause : le calcul des corrélations cinétiques et l'effet de l'environnement chimique local sur les trajectoires des atomes et des défauts. La méthode Monte Carlo à l'échelle atomique permet en théorie de résoudre ce problème pour n'importe quel système mais se trouve en pratique limitée par des phénomènes de piégeage, des incertitudes statistiques et la nécessité de réaliser une nouvelle simulation chaque fois que la température ou la composition chimique locale évolue. Une approche analytique de ce problème est donc nécessaire et permettrait de tirer pleinement profit des bases de données DFT qui sont en plein développement à l'heure actuelle.

Dans ce contexte nous avons développé le code KineCluE, écrit en langage python et distribué en open-source sous licence LGPL. Ce code permet de calculer les coefficients de transport d'amas, une grandeur méso-scopique intrinsèque à chaque amas et qui permet d'obtenir facilement les coefficients de transport du système complet. Ces derniers quantifient les flux de matière dans un système. A partir de la définition d'un réseau cristallin, d'espèces chimiques et de mécanismes de sauts associés à l'échelle atomique, le code intègre de manière exacte toutes les trajectoires possibles du système à l'intérieur d'un volume de matière donné, ce qui permet d'obtenir les coefficients de transport. KineCluE s'accompagne de nombreuses fonctionnalités permettant d'avoir une meilleure compréhension de la physique et facilitant la paramétrisation du modèle cinétique depuis les calculs de structure électronique : étude des effets de température, de déformation et de concentration, convergence en fonction de la taille d'amas, identification des fréquences de saut critiques, étude de sensibilité aux paramètres d'entrée... Au cours de cette présentation, nous détaillerons certaines de ces fonctionnalités, nous présenterons plusieurs exemples d'application, et nous préciserons les limites actuelles.

Atomic scale modeling of the effect of forced atomic reactions on the thermodynamic and kinetic properties of Fe-based alloys under irradiation

Liangzhao Huang^{1,*}, Luca Messina², Thomas Schuler¹, and Maylise Nastar¹

¹ *DEN-Service de Recherches de Métallurgie Physique, CEA, Université Paris-Saclay, 91191, Gif-sur-Yvette, France*

² *KTH Royal Institute of Technology, Nuclear Engineering, SE-106 91 Stockholm, Sweden*
(Dated: June 11, 2018)

Irradiation drives materials far from equilibrium. Under sustained atomic reactions such as ballistic mixing forcing exchanges between neighboring atoms, standard thermodynamic and kinetic methods do not apply because of the loss of the microscopic detailed balance. However, the resolution of the microscopic Master Equation describing the transitions between different on-lattice configurations allows us to compute the dynamic chemical short range order (SRO) under stationary conditions. The latter depends on the atomic jump frequencies and is compared to the results of atomic kinetic Monte Carlo simulation. From the dynamic SRO computed by this theoretical approach, we define effective atomic jump frequencies, compute point defect flux coupling, and predict the solute redistribution. We analyze the effect of temperature and irradiation conditions (including ballistic mixing and recombination) on the thermodynamic and kinetic properties of a few iron-based binary alloys.

*Liangzhao.HUANG@cea.fr

Interfaces aqueuses minérales caractérisées par dynamiques moléculaires ab initio : lien structure-spectroscopies SFG

Prof Marie-Pierre Gaigeot

LAMBE UMR 8587, Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement,
Université d'Evry val d'Essonne, Paris – Université Paris Saclay, France

mgaigeot@univ-evry.fr

Nous présenterons nos résultats très récents de dynamique moléculaire ab initio de type DFT-MD d'interfaces oxyde/eau liquide et air/eau liquide où structure interfaciale et spectroscopie vibrationnelle de type SFG (Sum Frequency Generation) dans le domaine 3000-4000 cm^{-1} sont mis en regard. Ces expériences, puissantes en termes d'interrogation de la structure interfaciale, sont toutefois très complexes à interpréter et analyser sans calculs théoriques associés. A cette fin, nous réalisons des simulations de dynamique moléculaire ab initio dans la représentation DFT (DFT-MD/AIMD).

Nous montrerons notamment comment définir de façon non ambiguë les couches d'eau interfaciales et leur relation directe aux signaux SFG, permettant ainsi de mesurer l'épaisseur de la couche interfaciale. Ces couches, appelées BIL et DL, permettent de déconvoluer les signaux SFG, incluant les contributions χ^2 and χ^3 aux signaux. Ces couches sont universelles et existent aux interfaces neutres, isoélectriques et chargées, comme illustré ici avec nos simulations DFT-MD.

Nos applications très récentes aux interfaces silice-eau liquide et oxydes d'aluminium-eau liquide seront présentées, avec une attention particulière pour les interfaces hydrophobes.

Acknowledgments: Travaux en collaboration avec les groupes du Prof. Y. Ron Shen à University of California at Berkeley, USA, Prof E. Borguet à Temple University, USA, Dr E. Backus, au Max Planck Institute de Mainz, Allemagne.

Travaux réalisés avec PhD/Post-Doc Simone Pezzotti, Daria Ruth Galimberti, Morgane Pfeiffer-Laplaud, Louis Potier, Flavio Siro Brigiano, et Alvaro Cimas (MdC UEVE).

Hydrodynamic heat transport regime in bismuth: a theoretical viewpoint

Maxime Markov^a, Jelena Sjakste^a, Giuliana Barbarino^a, Giorgia Fugallo^b, Lorenzo Paulatto^c, Michele Lazzeri^c, Francesco Mauri^d, Nathalie Vast^{a*}

- a. École Polytechnique, Laboratoire des Solides Irradiés, CNRS UMR 7642, CEA-DSM-IRAMIS, Université Paris-Saclay, F91128 Palaiseau cédex.
- b. CNRS, LTN UMR 6607, PolytechNantes, Université de Nantes, F44306 Nantes cédex
- c. Sorbonne Universités, UPMC Université Paris 06, CNRS UMR 7590, MNHN, IRD UMR 206, Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie, 75005 Paris
- d. Dipartimento di Fisica, Università di Roma La Sapienza, I-00185 Roma, Italy

* nathalie.vast@polytechnique.edu

Currently, a lot of attention is devoted to the study of phonon-based heat transport regimes in nanostructures. Of particular interest is the hydrodynamic regime, in which a number of fascinating phenomena such as Poiseuille's phonon flow and second sound occur, and where temperature fluctuations are predicted to propagate as a true temperature wave of the form $e^{i(k \cdot r - \omega t)}$. Together with solid helium and NaF, bismuth is one of the rare materials in which second sound has been experimentally observed, and regimes of heat transport vary with the increase of the (yet cryogenic) temperature: from heat transport via ballistic phonons, to the regime of Poiseuille's flow with second sound, to the diffusive (Fourier) propagation [1].

In this work [2,3], a major advance consists of accounting for the phonon repopulation by the normal phonon-phonon processes in the framework of the exact variational solution of the Boltzmann transport equation, coupled to the ab initio description of anharmonicity: three-phonon collisions turn out to be particularly strong at low temperatures and lead to the creation of new phonons in the direction of the heat flow (normal processes), which enhance the heat transport. This induces time and length scales over which heat carriers behave collectively and form a hydrodynamic flow that cannot be described by independent phonons with their own energy and lifetime.

Our exact calculations predict the occurrence of this Poiseuille phonon flow between ≈ 1.5 and ≈ 3.5 K, in a sample size of 3.86 and 9.06 mm, consistent with the experimental observations. Hydrodynamic heat flow characteristics are given for any temperature: heat wave propagation length, drift velocity, and Knudsen number. We finally discuss a Gedanken experiment allowing us to assess the presence of a hydrodynamic regime in any isotopically pure bulk material.

Support from the DGA, the Chaire Énergie of the École Polytechnique, the program NEEDS Matériaux, and from ANR-10-LABX-0039-PALM (Project Femtonic) is gratefully acknowledged. Computer time was granted by École Polytechnique through the LLR-LSI Project and by GENCI.

- [1] V. Narayanamurti and R. Dynes. Observation of Second Sound in Bismuth, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1461 (1972).
- [2] M. Markov, J. Sjakste, G. Barbarino, G. Fugallo, L. Paulatto, M. Lazzeri, F. Mauri, and N. Vast. Same title as above, *Phys. Rev. Lett.*, **120**, 075901 (2018).
- [3] M. Markov, J. Sjakste, G. Fugallo, L. Paulatto, M. Lazzeri, F. Mauri and N. Vast. Nanoscale mechanisms for the reduction of heat transport in bismuth, *Phys. Rev. B* **93**, 064301 (2016).

Thermal energy transfer across nanoscale vacuum gaps: results from lattice dynamics calculations combined with ab-initio force constants

S. Merabia¹, A. Alkurdi,¹ K. Termentzidis²

1. Universite de Lyon, CNRS, UCBL, ILM, UMR5306, Villeurbanne, France. 2. CETHIL, INSA Lyon, UMR5008
Villeurbanne, France

Thermal boundary conductance is basically dictated by phonon transmission at interfaces [1], and an accurate prediction at nanoscale is of a great importance for many applications where thermal management is a vital issue. In microelectronics there is a strong need to know how energy can be exchanged across small vacuum gaps having separation distances of few nanometers. A key yet unsolved question concerns the relative contribution of phonon/phonon or electron/phonon scattering at the interface between a semiconductor, e.g. silicon and a metal [2].

Recent experimental studies found giant heat flux transfer between gold and silica at nanometer separation distance [3]. Theoretically, it is expected that at such nanometer distances, heat is exchanged primarily by acoustic waves [4], while radiative heat transfer dominates when the gap is larger than a few nanometers [5].

We have developed a new computational method to probe phonon scattering at interfaces between FCC or diamond like structure materials. The idea is to combine lattice dynamics calculations with inputs from ab-initio calculations. Lattice dynamics has been already successfully applied to describe interfacial thermal conductance, but it relies on semi-empirical potentials and lacks the accuracy to describe phonon dispersion curves of bulk materials. Coupling lattice dynamics with interatomic force constants calculated using ab initio calculations opens the way to an accurate description of phonon transmission at interfaces.

We performed lattice dynamics calculations at silicon/germanium and across nanoscale vacuum gaps using ab initio interatomic force constants [5]. This analysis allows us to predict the interfacial phonon transmission coefficient as a function of both the phonon wavevector and the frequency. Our simulations show that, quite generally a large contribution of the transmitted energy flux corresponds to small scattered angles, close to the direction normal to the interface.

We used these calculations to probe heat transfer across nanoscale vacuum gaps. We first characterize the thermal conductance due to phonons for silicon/vacuum/silicon and gold/vacuum/gold interfaces. We characterize the probability for phonons to be transmitted across the gap, and show that the cone of transmission is very narrow and corresponds to a scattered direction normal to the interface. Moreover, we demonstrate the major role played by phonon scattering as compared with electron/phonon processes at interfaces [2]. Finally, we compare our ab-initio lattice dynamics results with simplified acoustic mismatch models [4,5]. We clearly demonstrate that these models fail by several orders of magnitude to describe the thermal conductance across nanoscale gaps. We show that these discrepancies originate from the contribution of intermediate phonon frequencies which are not accurately described by acoustic models.

[1] S. Merabia and K. Termentzidis, Phys. Rev. B 86, 094303 (2012)

[2] J. Lombard, F. Detcheverry and S. Merabia, J. Phys. Cond. Mat. 27, 015007 (2015)

[3] Konstantin Kloppstech et al., Nat. Comm. 8, 144505 (2017)

[4] V. Chiloyan, J. Garg, K. Esfarjani and G. Chen, Nat. Comm. 6, 6755 (2015), B. V. Budaev and D. B. Bogoy, Appl. Phys. Lett. 99, 053109 (2011)

[5] A. Alkurdi, S. Pailhès, S. Merabia, Appl. Phys. Lett. 111, 093101 (2017)

La plastique des nanoparticules : privilégier la taille ou les formes ?

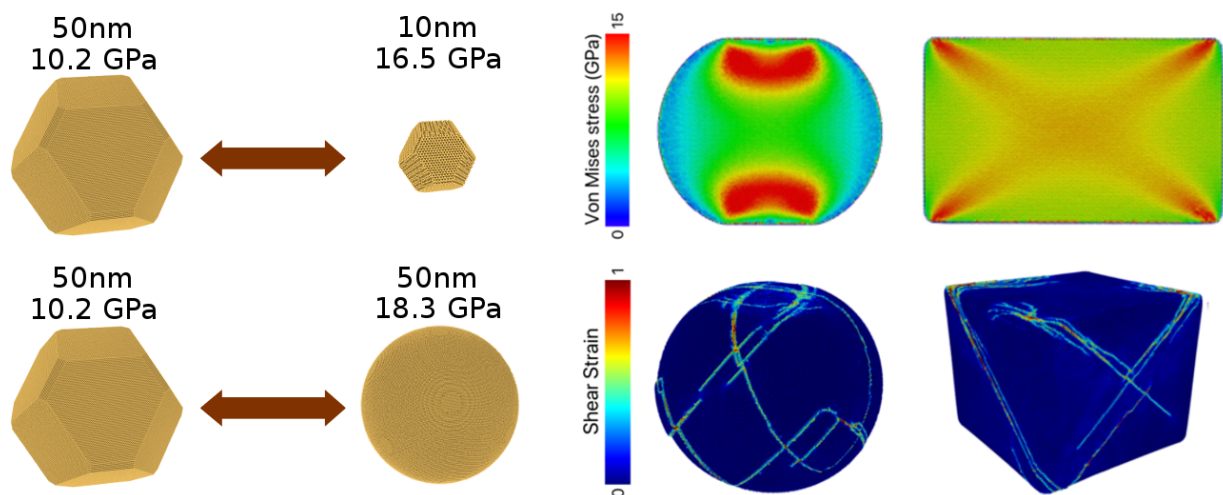
Dimitrios Kilymis¹, Céline Gerard¹, Jonathan Amodeo², Laurent Pizzagalli¹

¹ Institut P', CNRS – Université de Poitiers

² MATEIS, INSA-Lyon – Université de Lyon

Depuis une quinzaine d'années environ, la communauté scientifique s'intéresse activement aux propriétés mécaniques des nanomatériaux, et en particulier comment ces dernières sont modifiées lorsque la taille caractéristique des systèmes diminue. On peut citer comme exemple l'accroissement spectaculaire de la limite élastique, le désormais célèbre 'smaller is stronger'. Concernant les nano-objets, ces recherches sont principalement effectuées sur des systèmes 1D comme les nanofils et les nanopiliers, ou 2D comme les films minces. On dispose de beaucoup moins d'informations concernant les nanoparticules, bien qu'elles sont par ailleurs énormément étudiées pour leurs propriétés autres que mécaniques, du fait d'un vaste champ d'applications. Les nanoparticules sont pourtant des systèmes de choix pour étudier l'influence de la géométrie sur les propriétés mécaniques, car une grande variété de forme est possible pour plusieurs matériaux.

Dans cet exposé, nous présenterons des résultats obtenus par dynamique moléculaire, concernant tout d'abord la déformation plastique de nanoparticules de silicium. Nous nous sommes en particulier concentrés sur l'influence de la forme des nanoparticules, par opposition à la plupart des travaux existants, généralement focalisés sur l'effet de taille. De nombreux mécanismes inattendus et originaux ont été obtenus. Dans une seconde partie, nous présenterons d'autres résultats concernant les propriétés mécaniques de nanoparticules coeur-coquille Si-SiC, qui ont permis de montrer une transition entre déformation plastique du coeur et de la coquille, selon l'épaisseur de cette dernière. Nos analyses suggèrent également qu'un état particulier peut être obtenu pour une géométrie bien spécifique, pour lequel la contrainte est fortement délocalisée, et qui s'accompagne d'une ductilité très accentuée.



Gauche : Contrainte associée à la limite élastique pour des nanoparticules de Si, en haut influence de l'effet de taille, en bas influence de l'effet de forme. Droite : Localisation de la contrainte à la limite élastique en fonction de la forme, en haut, et déformation plastique des nanoparticules en fonction de leur forme, en bas.

Effet des contraintes non-glissiles sur l'anisotropie plastique du tungstène

Antoine Kraych^{1*}, Lucile Dezerald², Emmanuel Clouet³, François Willaime³, Lisa Ventelon³, David Rodney¹

¹Institut Lumière Matière, Université Lyon 1 - CNRS, F-69622 Villeurbanne, France

²Institut Jean Lamour, Université de Lorraine - CNRS, F-54011 Nancy, France

³DEN-Département des Matériaux pour le Nucléaire, CEA, Université Paris-Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette, France

*antoine.kraych@univ-lyon1.fr

À basse température, la déformation plastique du tungstène et des autres métaux de structure cubique centrée (CC) est anisotrope. La loi de Schmid qui s'applique dans la plupart des autres métaux n'est pas respectée pour les métaux CC. Cette particularité provient du manque de symétrie du cristal, qui dans les zones de maclage et d'anti-maclage exerce une friction de réseau différente sur les dislocations vis de type $1/2\langle 111 \rangle$ [1]. De plus, la mobilité de ces dislocations dépend aussi de contraintes dites non-glissiles, qui dans d'autres structures n'ont aucun effet sur mobilité des dislocations [2].

Ce travail propose d'utiliser des calculs DFT couplés à la méthode de nudged elastic band (NEB) pour déterminer l'effet des contraintes non-glissiles sur le potentiel de Peierls des dislocations dans le tungstène. Nous montrons ainsi que l'anisotropie plastique peut être bien reproduite par un modèle élastique intégrant le moment dipolaire de la dislocation et l'angle de déviation de sa trajectoire de glissement dans le cristal.

[1] L. Dezerald, D. Rodney, E. Clouet, L. Ventelon et F. Willaime, Nature Comm. 7, 11695 (2016).

[2] M. S. Duesbery et V. Vitek, Acta Mater. 46, 1481 (1998).

Thermodynamic properties at high-pressure and high-temperature

F. Bottin* & J. Bouchet

CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France

*e-mail: francois.bottin@cea.fr

Introduction

Density functional theory (DFT) has been an extraordinary successful tool to understand the ground state properties of materials at high-pressure. The inclusion of temperature effects in the calculations is even more challenging but crucial for studying the rich phase diagram exhibited by a lot of elements.

Usually, thermal vibrations of atoms can be taken into account via the so-called quasiharmonic approximation (QHA). In this framework, the phonon dispersion relations are calculated at 0 K using finite differences or density functional perturbation theory and the temperature is included only via the thermal dilatation, i.e., by computing the phonon spectrum at different volumes. This method has been applied with success to a large number of materials. However, this approach cannot be used when explicit (intrinsic) temperatures effects are large or when structures are dynamically unstable at 0 K and are stabilized by anharmonic effects.

Results and Discussion

Based on *ab initio* molecular dynamics simulations, a new method has been proposed to obtain vibrational properties of a material at high temperature and capture the anharmonic effects¹. For instance, whereas all previous attempts based on the QHA failed to reproduce the behavior of the phonon modes of uranium as a function of temperature, this approach can capture the effects responsible for the CDW phase transition in α -U at low temperature², but also the transition line between the α and the γ structure at high-temperature³. For plutonium, we confirm⁴ that both electronic correlations and anharmonic effects are responsible for the stabilization of the ϵ phase at high-temperature⁵. We will also show recent results obtained on iron close to the α - γ - ϵ triple point⁶ and concerning the transition line between the B1 and B2 phases of MgO⁷.

References

1. O. Hellman, I. A. Abrikosov, and S. I. Simak, Phys. Rev. B **84**, 180301 (2011).
2. J. Bouchet and F. Bottin, Phys. Rev. B **92**, 174108 (2015)
3. J. Bouchet and F. Bottin, Phys. Rev. B **95**, 054113 (2017)
4. X. Dai, S. Y. Savrasov, G. Kotliar, A. Migliori, H. Ledbetter and E. Abrahams, Science **300**, 953 (2003).
5. B. Dorado, F. Bottin and J. Bouchet, Phys. Rev. B **95**, 104303 (2017)
6. A. Dewaele, V. Svitlyk, F. Bottin, J. Bouchet and J. Jacobs, Appl. Phys. Lett. **112**, 201906 (2018)
7. J. Bouchet and F. Bottin, submitted.

Étude des propriétés thermodynamiques et du piégeage des gaz de fission dans l'oxyde mixte d'uranium et de plutonium par la méthode DFT+U

Ibrahim Cheik Njifon, Michel Freyss, Marjorie Bertolus

CEA, DEN, DEC, Centre de Cadarache, 13108 Saint-Paul-Lez-Durance, France

L'oxyde mixte d'uranium et de plutonium avec une forte teneur en Pu (environ 25 wt.%) est envisagé comme combustible de référence pour les réacteurs rapides à caloporteur sodium dits de IV^{ème} génération. Les propriétés de ce combustible sont cependant moins bien connues que celles de son homologue UO₂. De plus, au cours du fonctionnement dans le réacteur, la fission engendre la création de produits de fission, notamment des gaz rares (Kr, Xe), et de défauts dans le combustible. Le piégeage des gaz de fission, ainsi que leur migration pour former des bulles dans le combustible, se font par des mécanismes assistés par les défauts. La formation des bulles de gaz et leur relâchement vers la gaine ont des conséquences importantes sur les performances du combustible, puisqu'ils engendrent entre autres le gonflement du matériau, la dégradation de ses propriétés mécaniques, la chute de la conductivité thermique ainsi qu'une augmentation de la pression interne de la gaine.

Dans cette étude, nous avons tout d'abord utilisé la dynamique moléculaire (DM) *ab initio* basée sur la méthode DFT+U pour calculer des propriétés thermodynamiques de (U,Pu)O₂, telles que la dilatation thermique, la variation d'enthalpie et la capacité calorifique, en fonction de la teneur en Pu. La DM *ab initio* a ainsi été mise en œuvre pour la première fois dans les oxydes d'actinides.

Nous avons ensuite étudié la stabilité des défauts ponctuels dans (U,Pu)O₂ dans différents états de charge et pour différentes conditions de stœchiométrie, ainsi que l'incorporation des gaz de fission mais aussi de l'hélium dans ce matériau. La DFT+U, combinée à une fonctionnelle permettant de décrire les interactions de van der Waals a été utilisée.

ATOMISTIC MODELLING OF NUCLEAR CLADDING EMBRITTLEMENT BY HYDRIDES

Paul Eyméoud

IRSN/PSN-RES/SEMIA/LPTM, Bâtiment 702, B.P. 3, 13115 Saint-Paul-lez-Durance Cedex

CINaM UMR 7325, Campus de Luminy, Case 913, 13288, Marseille Cedex 9

Thesis supervisors : Fabienne Ribeiro (IRSN), Guy Tréglia (CINaM).

In Pressurized Water Reactor, nuclear fuel claddings, which are composed of zirconium (Zr) alloy, are oxidized during their life in reactor. Hydrogen (H) produced during this oxidization diffuses in metal, and generates zirconium hydride precipitates (Zr-H). These ones embrittle the material, by lowering its ductility and rupture limit, and can be the starting place of cracks. This constitutes a nuclear safety issue, since cladding integrity, first safety barrier, must be conserved during all fuel rod life cycle (during life in-reactor, transport, and storage).

Our aim is to analyze mechanisms governing precipitation and dissolution of zirconium hydrides, by modelling Zr-H phase diagram taking into account strains (lattice distortions), by thermostatical approaches. Such an approach relies on an atomistic energetic model, presenting a good balance between precision and CPU time : it has been built during the first two years of the thesis.

Then, to characterize chemical order of face-centered cubic zirconium hydrides, we have derived an Ising effective model, describing the energy of the system as the sum of H-H pair interactions. These ones have been derived by perturbative calculation on a disordered state, starting from a tight-binding Hamiltonian. The path has revealed a preponderance of pair interactions between third H-H neighbors (see Figure 1).

The resulting Ising model has been then validated by comparison of ordered structures energy, obtained, on the one hand, from our model, and directly computed, on the other hand, in tight-binding (diagonalization, continued fraction method) and in DFT (collaboration with UMET Lille 1). This model is then ready for thermostatical exploration of Zr-H phase diagram.

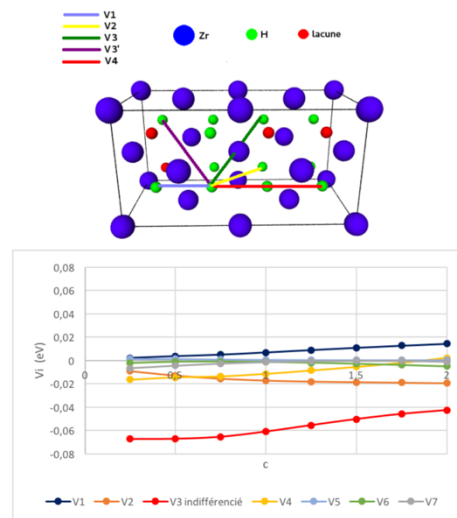


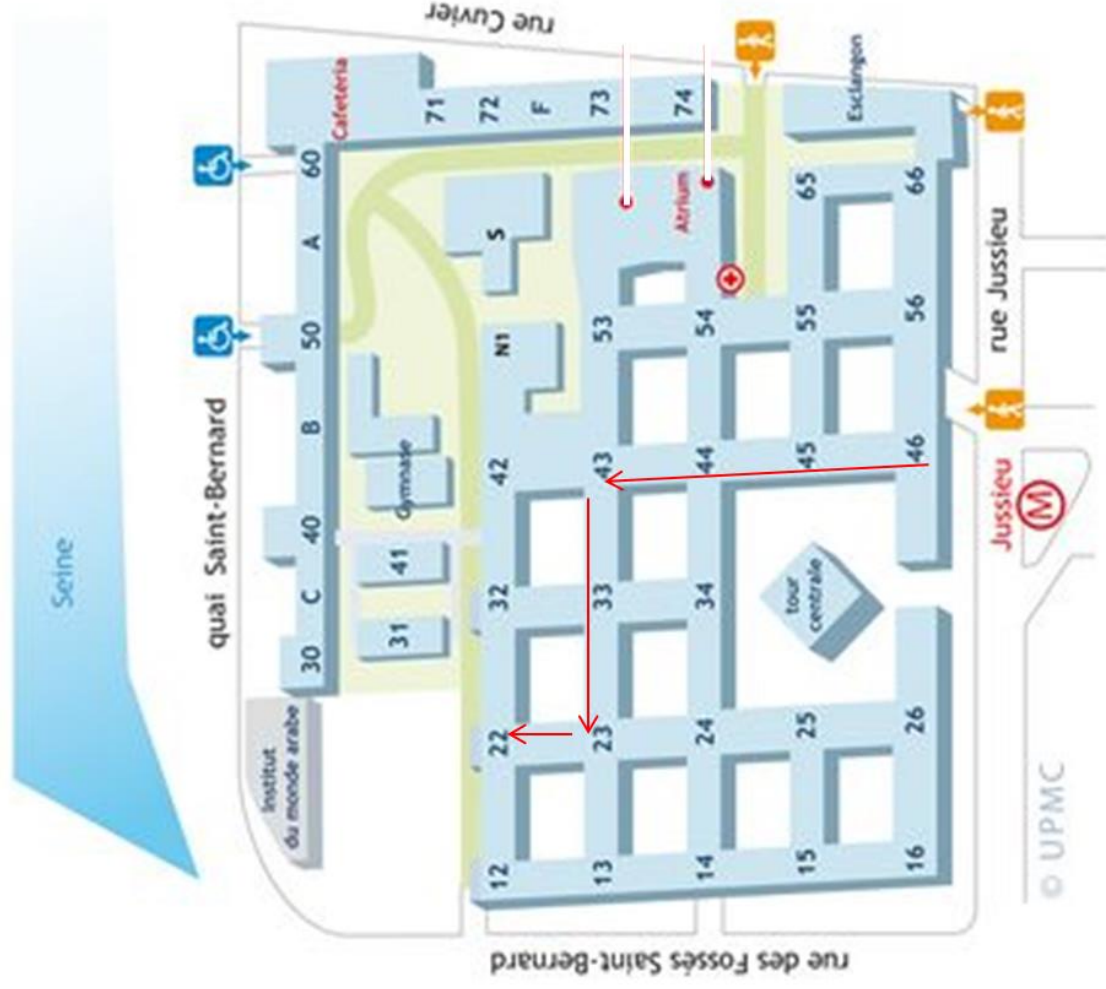
Figure 1 H-H neighborings in a Zr-H structure (top), and numerical values of H-H pair potentials obtained by perturbative calculation (bottom).

Liste des Participants

Nom	Adresse électronique
Albaret Tristan	tristan.albaret@univ-lyon1.fr
Amadon Bernard	bernard.amadon@cea.fr
Amara Hakim	hakim.amara@onera.fr
Balout Hilal	hilal.balout@cemes.fr
Benoit Magali	mbenoit@cemes.fr
Berthier Fabienne	fabienne.berthier@u-psud.fr
Bikard Jérôme	jerome.bikard@solvay.com
Bottin Francois	francois.bottin@cea.fr
Bouchet Johann	johann.bouchet@cea.fr
Brault Pascal	pascal.brault@univ-orleans.fr
Cheik Njifon Ibrahim	ibrahim.cheiknjifon@cea.fr
Clouet Emmanuel	emmanuel.clouet@cea.fr
Cobian Manuel	manuel.cobian@ec-lyon.fr
Combettes Ségolène	segolene.combettes@cemes.fr
Dammak Hichem	hichem.dammak@centralesupelec.fr
Dappe Yannick	yannick.dappe@cea.fr
Devel Michel	Michel.devel@femto-st.fr
Eone Jacques	jacques.eone@ipcms.unistra.fr
Eymeoud Paul	eymeoud@cinam.univ-mrs.fr
Förster Georg Daniel	daniel.foerster2@gmail.com
Ferlat Guillaume	guillaume.ferlat@upmc.fr
Ferro Yves	yves.ferro@univ-amu.fr
Freyss Michel	michel.freyss@cea.fr
Gaigeot Marie-Pierre	mgaigeot@univ-evry.fr
Goniakowski Jacek	jacek.goniakowski@insp.jussieu.fr
Goyhenex Christine	christine.goyhenex@ipcms.unistra.fr
Hayoun Marc	marc.hayoun@polytechnique.edu
Herrero Saboya Gabriela	gabriela.herrerocaboya@cea.fr
Huang Liangzhao	liangzhao.huang@cea.fr
Ispas Simona	simona.ispas@umontpellier.fr
Jay Antoine	antoine.jay@isae.fr
Kraych Antoine	antoine.kraych@univ-lyon1.fr
Lam Julien	julien.lam.pro@gmail.com
Merabia Samy	samy.merabia@univ-lyon1.fr
Mottet Christine	mottet@cinam.univ-mrs.fr
Nastar Maylise	maylise.nastar@cea.fr
Noguera Claudine	claudine.noguera@insp.jussieu.fr

Paulatto Lorenzo	lorenzo.paulatto@upmc.fr
Pizzagalli Laurent	Laurent.Pizzagalli@univ-poitiers.fr
Proville Laurent	laurent.proville@cea.fr
Ribeiro Fabienne	fabienne.ribeiro@irsn.fr
Richard Nicolas	nicolas.richard@cea.fr
Scheurer Fabrice	fabrice.scheurer@ipcms.unistra.fr
Schneider Anton	anton.schneider3393@gmail.com
Schuler Thomas	thomas.schuler@cea.fr
Soyez Thomas	soyez.thomas@gmail.com
Tetot Robert	robert.tetot@u-psud.fr
Tran Van Truong	vantruong.tran@cea.fr
Trégliia Guy	treglia@cinam.univ-mrs.fr
Varvenne Céline	varvenne@cinam.univ-mrs.fr
Vast Nathalie	nathalie.vast@polytechnique.edu

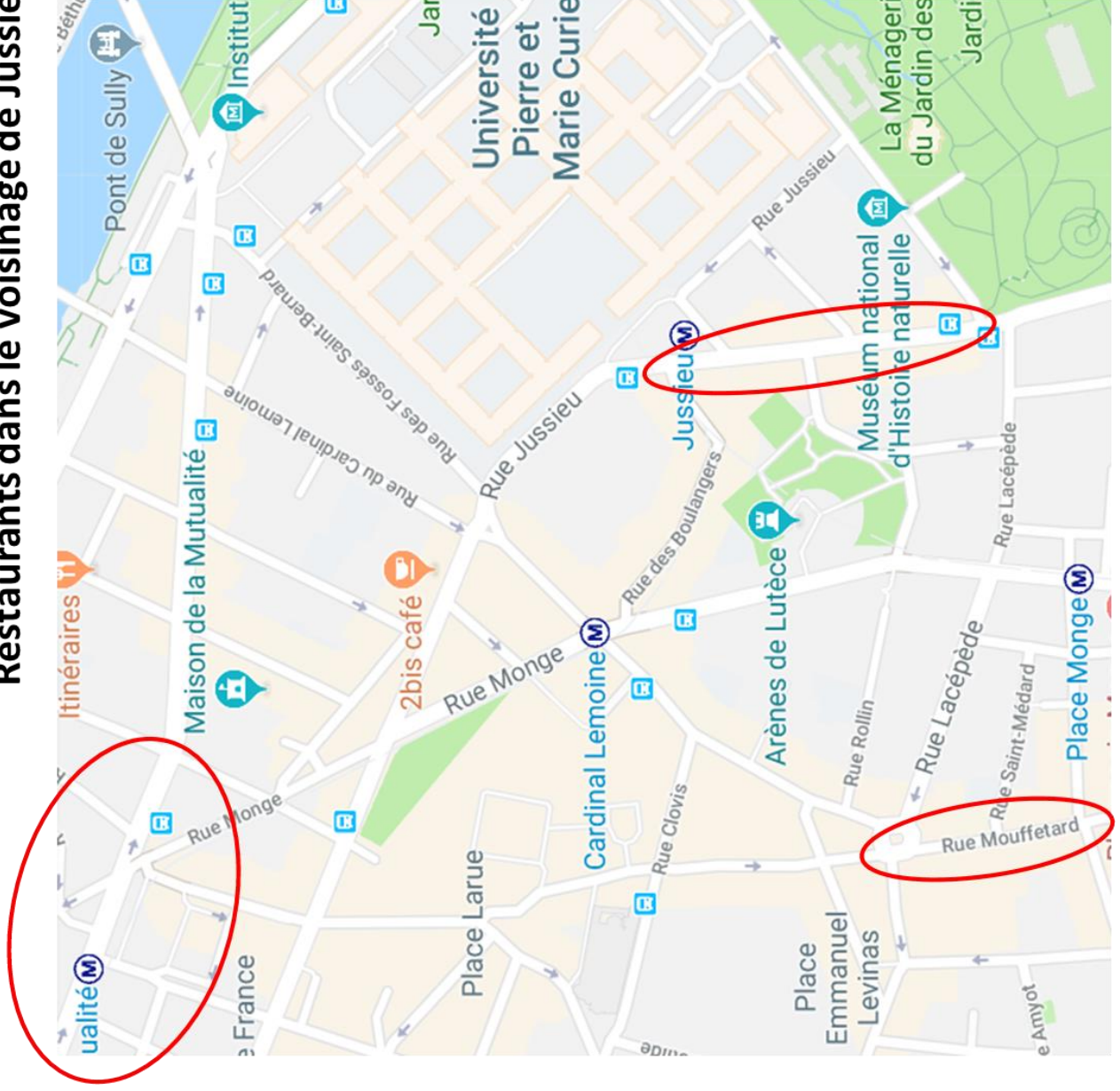
Accès Amphi Charpak



Niveau Rez-de-chaussée
de la tour 22

Apporter un **PC portable ou Mac**
ayant une prise **mini Display Port,**
Display Port, VGA ou HDMI ou venir
avec une clef USB pour pouvoir
utiliser le PC fixe se trouvant dans
l'amphi en cas de nécessité.

Restaurants dans le voisinage de Jussieu



Pour le déjeuner libre
du mardi midi

Autour de Maubert Mutualité
Dans Rue Linné
Dans Rue Mouffetard

