

# UNE PREMIÈRE DANS LA MODÉLISATION DU PLUTONIUM À HAUTE TEMPÉRATURE

Des simulations de dynamique moléculaire *ab initio* ont été effectuées afin d'étudier la stabilité des phases delta et epsilon du plutonium à haute température. Pour cela, plusieurs simulations ont été réalisées entre 300 K et 1 200 K, et les fréquences de vibration des atomes de plutonium ont été analysées dans les deux phases cristallines. Il a ainsi été montré que la phase epsilon peut être stabilisée à condition de prendre en compte simultanément la température et le caractère corrélé des électrons des atomes de plutonium. Les calculs montrent par ailleurs que les fréquences de vibration des atomes dans la phase epsilon varient significativement avec la température, contrairement à la phase delta.

Le plutonium est un élément de la série des actinides dont la radioactivité rend les expériences à haute température difficiles à réaliser. Par conséquent, la modélisation atomistique apparaît comme un outil pertinent pour étudier les phénomènes dépendant de la température, en particulier la description du diagramme de phase. Cependant, d'un point de vue théorique, la modélisation du diagramme de phase du plutonium par les méthodes dites *ab initio* représente encore aujourd'hui un important défi. D'une part, le plutonium cristallise sous six différentes phases allotropiques à pression ambiante; d'autre part, chacune de ces phases constitue un défi pour les méthodes *ab initio*, la phase delta (cubique face centrée) étant une parfaite illustration des difficultés que les scientifiques ont rencontrées. Il aura en effet fallu plus de quarante années de travaux théoriques, couplés à des recherches expérimentales, pour révéler les mécanismes électroniques opérant dans cette phase du plutonium **1**.

Bien que le paramètre clé pour la modélisation du diagramme de phase du plutonium soit la température, toutes les études *ab initio* internationales qui se sont penchées sur la description du plutonium ont, jusqu'à ce jour, été effectuées à des températures nulles, principalement en raison des limitations liées aux ressources informatiques. Pour inclure les effets de tem-

pérature, il est nécessaire de déterminer les propriétés vibrationnelles du matériau *via* un spectre de phonons qui indique les fréquences de vibration des atomes en différents points de l'espace. L'analyse de ces fréquences donne en retour les informations quantitatives nécessaires à la réalisation du diagramme de phase.

Afin de calculer les fréquences de vibration, le code de structure électronique Abinit **2**, codéveloppé au CEA – DAM Île-de-France, a été utilisé sur le supercalculateur Tera 1000, fournissant ainsi la puissance de calcul nécessaire à de telles simulations, dans lesquelles les deux effets physiques les plus importants ont été pris en compte: (i) la température dans l'approche dite TDEP (Temperature Dependent Effective Potential), développée par O. Hellman **3**, et (ii) le fait que les électrons des atomes de plutonium sont fortement localisés autour des noyaux atomiques, leur valant la qualification d'électrons corrélés, qui nécessite des méthodes de résolution adaptées **4, 5**. Dans l'approche TDEP, les fréquences de vibration sont calculées en diagonalisant la matrice dynamique qui relie les forces et les positions atomiques acquises au cours d'une simulation.

Sur la **figure 1** sont respectivement représentés les spectres de phonons des phases delta, stable entre 580 et 730 K, et epsilon, stable entre 730 K et 900 K, pour

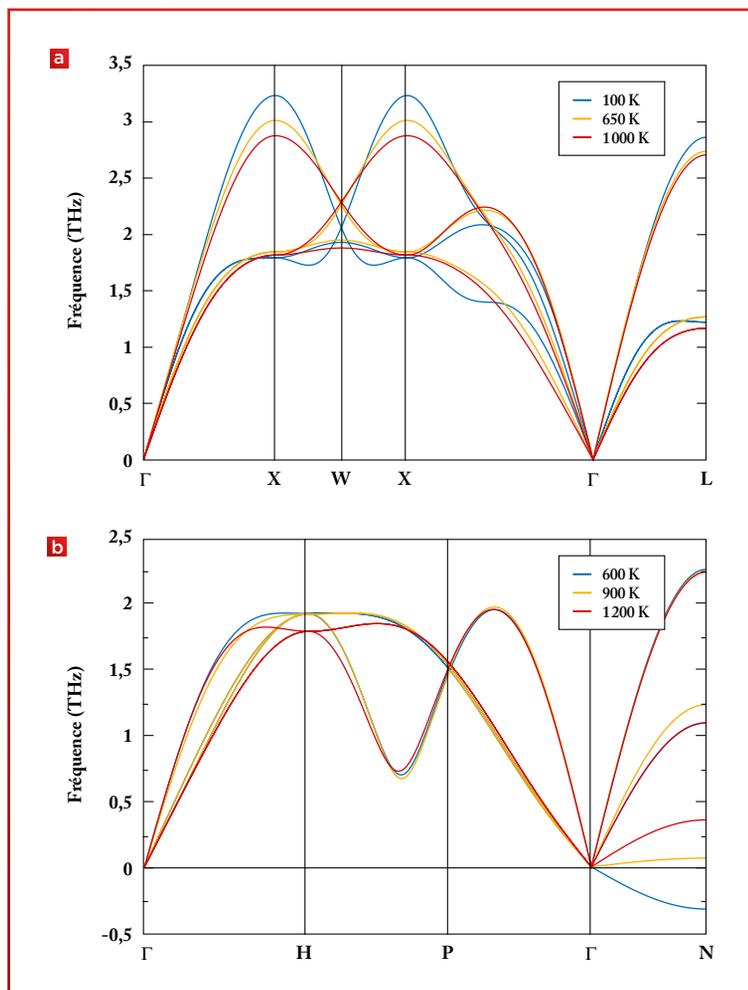
trois températures. Les axes des abscisses et des ordonnées représentent respectivement les directions spatiales dans le cristal et les fréquences de vibration associées en térahertz (1 THz =  $10^{12}$  Hz). Pour une phase et une température données, les différentes courbes sont appelées modes de vibration du cristal : à l’instar du son et de la lumière, les vibrations du cristal sont une superposition d’ondes de différentes fréquences (ou longueurs d’onde). On notera que certaines des simulations ont été effectuées à des températures hors de la zone de

stabilité des phases – la phase étant maintenue – dans le but de mieux appréhender la variation des spectres de phonons. Plusieurs points sont en effet nécessaires pour caractériser ces évolutions.

La **figure 1a** indique ainsi que le spectre de la phase delta ne change pas de manière significative en fonction de la température : le cristal est dit harmonique, et ce, jusqu’à des températures d’au moins 1000 K. On constate aussi que toutes les fréquences de la phase delta sont positives, traduisant la stabilité dynamique du cristal.

En revanche, en ce qui concerne la phase epsilon (**figure 1b**), certaines fréquences de vibration sont négatives dans la direction  $\Gamma$ -N à 600 K : la phase n’est pas stable dynamiquement. Cependant, la stabilisation est progressive lorsque la température augmente : à 900 K puis à 1200 K, la fréquence du mode augmente jusqu’à devenir positive. Ce spectre de phonons de la phase epsilon est le premier jamais obtenu, que ce soit par des approches théoriques ou expérimentales.

Ces résultats montrent ainsi que la phase epsilon peut être stabilisée dans une simulation de dynamique moléculaire *ab initio*, à condition de prendre en compte conjointement les effets de température et les fortes corrélations électroniques. Une telle stabilisation théorique avait jusqu’à ce jour échappé à toutes les études *ab initio*. De plus, il a été possible de quantifier la dépendance en température des fréquences de vibration des deux phases : si la phase delta est harmonique jusqu’à des températures de 1000 K, les fréquences de vibration de la phase epsilon sont, en revanche, significativement impactées par les effets de température.



**Figure 1**  
 ➔ Spectres de phonons (a) de la phase delta et (b) de la phase epsilon du plutonium, obtenus par calcul *ab initio* avec le code Abinit [2] sur le supercalculateur Tera 1000. L’axe des abscisses représente les directions spatiales dans le cristal et l’axe des ordonnées les fréquences de vibration en THz. Pour une température et une phase données, les différentes courbes représentent les modes de vibration du cristal. Le spectre de la phase delta indique une phase stable (pas de fréquences négatives) et n’évolue pas significativement en fonction de la température, contrairement à celui de la phase epsilon, dont la stabilisation est progressive dans la direction  $\Gamma$ -N.

## RÉFÉRENCES

- 1 M. JANOSCHECK *et al.*, “The valence-fluctuating ground state of plutonium”, *Sci. Adv.*, **1**, e1500188 (2015).
- 2 X. GONZE *et al.*, “Recent developments in the Abinit software package”, *Comput. Phys. Commun.*, **205**, p. 106-131 (2016).
- 3 O. HELLMAN *et al.*, “Temperature dependent effective potential method for accurate free energy calculations of solids”, *Phys. Rev. B*, **87**, 104111 (2013).
- 4 B. DORADO *et al.*, “Advances in first-principles modelling of point defects in  $UO_2$ : f electron correlations and the issue of local energy minima”, *J. Phys.: Condens. Matter*, **25**, 333201 (2013).
- 5 B. DORADO *et al.*, “Phonon spectra of plutonium at high temperatures”, *Phys. Rev. B*, **95**, 104303 (2017).