



**HAL**  
open science

# Modélisation atomistique de la fragilisation des gainages combustibles nucléaires par les hydrures : caractérisation de l'ordre chimique interstitiel des hydrures de zirconium à l'aide d'un modèle d'Ising effectif dérivé des liaisons fortes

Paul Eyméoud

## ► To cite this version:

Paul Eyméoud. Modélisation atomistique de la fragilisation des gainages combustibles nucléaires par les hydrures : caractérisation de l'ordre chimique interstitiel des hydrures de zirconium à l'aide d'un modèle d'Ising effectif dérivé des liaisons fortes. Matière Condensée [cond-mat]. Aix-Marseille université, 2018. Français. NNT : 2018AIXM0549 . tel-04342454

**HAL Id: tel-04342454**

**<https://irsn.hal.science/tel-04342454>**

Submitted on 13 Dec 2023

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

# AIX-MARSEILLE UNIVERSITÉ

## ECOLE DOCTORALE 352

Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire

Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille (UMR 7325)

Thèse présentée pour obtenir le grade universitaire de docteur

Discipline : Physique et Sciences de la Matière  
Spécialité : Matière Condensée et Nanosciences

**Paul EYMÉOUD**

Modélisation atomistique de la fragilisation des gainages  
combustibles nucléaires par les hydrures : caractérisation de  
l'ordre chimique interstitiel des hydrures de zirconium à l'aide d'un  
modèle d'Ising effectif dérivé des liaisons fortes

Atomistic modelling of nuclear cladding embrittlement by hydrides:  
characterizing interstitial sublattice order of zirconium hydrides using  
Tight-Binding Ising Model

Soutenue le 17/12/2018 devant le jury composé de :

Émilie GAUDRY	Ecole des Mines de Nancy	Rapportrice
Hélène ZAPOLSKY	Univ. de Rouen Normandie	Rapportrice
François WILLAIME	SRMP CEA Saclay	Examinateur
Philippe MAUGIS	Aix-Marseille Univ.	Examinateur
Rémy BESSON	UMET Lille 1	Examinateur
Fabienne RIBEIRO	IRSN	Directrice de thèse
Guy TRÉGLIA	CNRS	Directeur de thèse

Numéro national de thèse/suffixe local : 2018AIXM0549/069ED352



Cette oeuvre est mise à disposition selon les termes de la [Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 4.0 International](#).

# Résumé

Dans le cœur des réacteurs à eau pressurisée, les gainages combustibles, constitués d'un alliage de zirconium, sont fragilisés par hydruration. Afin de mieux comprendre et anticiper ce phénomène de dégradation de la première barrière de sûreté, il convient d'analyser les mécanismes de précipitation des hydrures de zirconium. La thèse s'inscrit dans ce contexte de sûreté nucléaire, en modélisant, à l'échelle atomique, les phénomènes d'ordre chimique hydrogène - lacune atomique, sur le sous-réseau interstitiel tétraédrique des hydrures de zirconium cubiques à faces centrées. Une telle démarche s'est déclinée en deux étapes : en premier lieu, le développement d'un modèle énergétique atomistique à la fois précis et peu coûteux numériquement, puis l'implémentation d'approches thermostatistiques de type Monte-Carlo à l'aide de ce modèle. En prenant pour point de départ un Hamiltonien de Liaisons Fortes (TB), la construction du modèle énergétique a reposé sur la dérivation d'interactions multiatomiques entre atomes d'hydrogène, à l'aide de la méthode des perturbations généralisée (GPM) basée sur une représentation de l'état de désordre interstitiel dans l'Approximation du Potentiel Cohérent (CPA). La procédure a révélé une prépondérance des interactions de paires sur les interactions de multiplets (triplets, quadruplets), et le caractère négligeable de ces interactions au-delà des quatrièmes voisins hydrogène. Le développement multiatomique de l'énergie d'ordre a ainsi pu être réduit à un modèle énergétique de type Ising effectif dérivé des liaisons fortes (TBIM), basé sur les interactions de paires effectives entre atomes d'hydrogène premiers, seconds, troisièmes et quatrièmes voisins, avec une prédominance des interactions de troisième voisinage. Le TBIM a ensuite été validé, en vérifiant son aptitude à rendre compte de l'ordre chimique H - lacune atomique sur le sous-réseau interstitiel, en comparant les énergies de structures ordonnées d'une part reconstruites en TBIM, et d'autre part obtenues par des calculs directs d'énergie totale effectués soit en Liaisons Fortes, soit par des méthodes *ab initio* (DFT). La démarche a notamment révélé la précision du TBIM quant à la reproduction des séquences énergétiques issues de la DFT, qui ont été par ailleurs interprétées *via* une analyse de symétries orbitales. Une étude de l'influence des contraintes mécaniques sur le TBIM a également été menée, *via* l'introduction de distorsions isotrope et axiale du réseau de Bravais. Enfin, nous avons introduit les effets de température par des simulations thermostatistiques Monte-Carlo dans l'ensemble canonique fondées sur le TBIM, en développant une méthode prenant en compte la variation des interactions effectives avec la concentration locale en hydrogène. Nous avons ainsi pu caractériser les différentes transitions ordre-désordre, et éta-

---

blir un diagramme de phase de l'ordre chimique interstitiel hydrogène - lacune atomique, sur le sous-réseau interstitiel tétraédrique des hydrures de zirconium cubique à faces centrées.

# Abstract

In Pressurized Water Reactors, nuclear claddings, based on zirconium alloy, are embrittled by hydrides. In order to better understand and anticipate this degradation of the first safety barrier, one needs to analyze zirconium hydride precipitation mechanisms. The thesis addresses this nuclear safety issue, by modeling, at atomistic scale, chemical ordering processes between hydrogen and atomic vacancies on tetrahedral interstitial sublattice of face-centered cubic zirconium hydrides. This has been achieved into two steps : first the development of an atomistic energetic model sufficiently precise and not too much CPU time consuming, and secondly its implementation in Monte-Carlo thermostatical simulations. Starting from a Tight-Binding (TB) Hamiltonian, the energetic model has been derived from the calculation of multiatomic interactions between hydrogen atoms, using the Generalized Perturbation Method (GPM) applied for an interstitial disorder described within the Coherent Potential Approximation (CPA). The results put in evidence that pairwise interactions prevail on higher order ones, and become negligible beyond fourth hydrogen neighborhoods. Thus multiatomic development of the ordering energy has been reduced to a Tight-Binding Ising Model (TBIM), based on effective pairwise interactions between first, second, third and fourth neighbor hydrogen atoms, with a predominance of those between third neighbours. Then, the TBIM has been validated, by checking its ability to account for H – atomic vacancy chemical order on interstitial sublattice, by comparing ordering energies of ordered structures either reconstructed using TBIM, or directly obtained from total energy calculations performed both within TB and *ab initio* (DFT) methods. In particular, these comparisons reveal the precision of the TBIM to reproduce energy sequences obtained from DFT, which have been also interpreted through an orbital symmetry analysis. In addition, an analysis of the impact of mechanical strains on TBIM has been performed, introducing isotropic and axial distortion on the Bravais lattice. Finally, we have introduced temperature effects through thermostatical Monte-Carlo simulations in canonical ensemble grounded on TBIM, taking into account the variation of the effective interactions with local hydrogen concentration. This allowed us to characterize the various order-disorder transitions and to build a phase diagram of hydrogen – atomic vacancy interstitial ordering on tetrahedral interstitial sublattice of face-centered cubic zirconium hydrides.

# Remerciements

Je tiens en premier lieu à remercier de tout mon cœur Fabienne Ribeiro et Guy Tréglià, co-directeurs de ma thèse, qui m'ont guidé tout au long de ces trois années de recherche, en alliant pédagogie, rigueur, et gentillesse. Je vous suis extrêmement reconnaissant, d'une part pour la confiance que vous m'avez accordé, en m'offrant l'opportunité de préparer une thèse de doctorat, et d'autre part pour la qualité de votre encadrement, qui a couplé les larges compétences de Fabienne en calcul de structure électronique et approches thermostatiques, avec tout l'héritage scientifique de l'“École Friedel” porté par Guy, englobant notamment liaisons fortes et étude des alliages par méthode de perturbation généralisée. Votre aptitude à transmettre le savoir s'allie à votre grande humanité, faisant de vous un binôme de tuteurs hors du commun.

Je remercie Émilie Gaudry et Hélène Zapolsky, pour avoir accepté d'être les rapportrices de mon manuscrit, et François Willaime, Philippe Maugis, Rémy Besson, pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse, et pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de mon travail.

J'exprime toute ma gratitude envers l'Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire, établissement financeur de la thèse, pour m'avoir accordé sa confiance, en me recrutant en tant que doctorant en 2015, pour une merveilleuse aventure scientifique et humaine de trois ans.

Je remercie chaleureusement le Conseil Scientifique de la Société Française de Métallurgie et de Matériaux, pour avoir récompensé mon travail de recherche sur le système Zr-H en me décernant le Prix Jacques Dalla Torre 2018.

En termes de collaboration scientifique, je tiens à remercier tout particulièrement Rémy Besson, chercheur à l'UMET Lille 1, qui est l'auteur des résultats DFT présentés au §4.3.4 de ce mémoire (collaboration effectuée dans le cadre du projet ANR SIZHYP). Je remercie également Xavier Gonze, Professeur Ordinaire à UCL Louvain, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, et pour sa coopération dans la mise en place d'un projet futur sur le calcul des termes d'entropie vibrationnelle.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance envers François Willaime et Émilie Gaudry (à nouveau), ainsi que Lisa Ventelon, Jean-François Pierson et Céline Varvenne, pour leur aide à la recherche d'emploi postdoctoral.

J'adresse également mes remerciements au département de Physique d'Aix-Marseille Université, qui m'a offert l'opportunité d'acquérir une expérience de l'enseignement supérieur en tant qu'Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche pour 2018-2019, ainsi que l'Institut Matériaux Microélectronique et

---

Nanosciences de Provence (IM2NP UMR 7334). En particulier, je remercie Philippe Maugis (à nouveau), Khalid Houmada et Alain Portavoce pour l'intérêt porté à mon travail de recherche.

J'exprime par ailleurs ma plus profonde gratitude envers Adeline Crépieux, qui a été la première personne à m'avoir transmis la passion de la recherche en Physique, en tant qu'encadrante de mes stages de Master au sein de l'Equipe Nanophysique du Centre de Physique Théorique (CPT UMR 7332). Je remercie également Jean-Marc Themlin et Fabienne Michelini pour leur aide précieuse dans la recherche d'un contrat de thèse, ainsi que Nora Aliane-Snacel pour sa gentillesse envers les étudiants du Master Physique.

Mon sujet de thèse étant le fruit d'un partenariat entre le Laboratoire de Physique et de Thermomécanique des Matériaux (IRSN/PSN-RES/SEMIA/LPTM, Cadarache) et le Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille (CINaM UMR 7325, Marseille), je tiens à remercier les responsables respectifs de ces unités de recherche pour leur accueil : Olivier Marchand, Nicolas Trégourès, Marc Petit, Olivier Dubois (IRSN), Frédéric Fages et Pierre Müller (CINaM).

Si le LPTM sait se distinguer par la qualité de sa recherche, il brille aussi par son excellent esprit d'équipe, et je remercie en ce sens Bernard, Frédéric, Céline, Andrei, Alain, Julie, Vincent Busser, Vincent Georgenthum, Jean-Marc, Pierre-Guy, Frank, Viviane, Éric, Louis, Noé, Adrien, Cédric, Guylaine, Laurent, Nicolas Vyssirias, Raphaël, Duval.

Du côté du CINaM, je remercie tout autant les différents membres permanents du département Théorie et Simulation Numérique (TSN) : Céline, Christine, Alexandre, Hansi, Andres, Christophe, Claudio, Philippe, Thomas. Hors département TSN, je remercie Nathalie et Ali (personnel de service), Frédéric Augier (service informatique), Angèle, Daniel, Frédéric Leroy, Bernard et Haïk (département NanoMatériaux).

Parmi le grand nombre de personnels non-permanents (doctorants et post-doctorants) que j'ai pu côtoyer au CINaM au cours de ma thèse, je tiens à remercier en particulier Sophie, Alexis, Abdelhay, Léa, ainsi que Rajarshi, Rafaël, Maïssa, Jack, Benjamin, Charline, Yousra, Guilhem, Maxime, Khaoula, Anthony, Tony, Ali, Michel.

Pour finir, je ne saurais jamais assez remercier mes amis, ma famille, et surtout mes parents pour avoir partagé avec moi ces trois années de travail.



# Table des matières

<b>Résumé</b>	<b>4</b>
<b>Abstract</b>	<b>5</b>
<b>Remerciements</b>	<b>7</b>
<b>Table des matières</b>	<b>8</b>
<b>Table des figures</b>	<b>12</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>15</b>
<b>Nomenclature</b>	<b>17</b>
<b>1 Introduction : contexte de sûreté nucléaire et problématique de thèse</b>	<b>18</b>
1.1 Description d'un Réacteur à Eau Pressurisé . . . . .	19
1.2 Le phénomène d'hydruration de la gaine . . . . .	20
1.3 Enjeux de sûreté associés à l'hydruration de la gaine . . . . .	21
1.4 Problématique de thèse . . . . .	23
<b>2 Bilan des connaissances actuelles sur le système Zr-H</b>	<b>25</b>
2.1 Préliminaires . . . . .	26
2.1.1 Usage du zirconium dans l'industrie nucléaire . . . . .	26
2.1.2 Incorporation de l'hydrogène dans la gaine . . . . .	27
2.2 Méthodes expérimentales d'étude des hydrures dans la matrice Zr .	27
2.2.1 Techniques de quantification . . . . .	27
2.2.2 Techniques de caractérisation . . . . .	28
2.3 État de l'art . . . . .	28
2.3.1 Diagramme de phase . . . . .	28
2.3.2 Cinétique des transitions de phase . . . . .	31
2.3.3 Phénomènes de réorientation des hydrures . . . . .	32
2.4 Définition des données à simuler . . . . .	33
<b>3 État de l'art de la simulation numérique du système Zr-H et choix d'un modèle énergétique</b>	<b>35</b>
3.1 Approches mésoscopiques . . . . .	38
3.1.1 Méthodes de type éléments finis . . . . .	38

3.1.2	Méthodes de type champ de phase . . . . .	38
3.2	Approches atomistiques : cadre général . . . . .	39
3.3	Approches atomistiques : rappels de thermostatistique . . . . .	39
3.3.1	Des échelles microscopique et atomistique à l'échelle macroscopique . . . . .	39
3.3.2	La Dynamique Moléculaire . . . . .	40
3.3.3	Les méthodes Monte-Carlo . . . . .	40
3.4	Approches atomistiques : modèles énergétiques à l'échelle atomique . . . . .	41
3.4.1	Approches DFT à 0K . . . . .	43
3.4.1.1	Aspects théoriques . . . . .	43
3.4.1.2	Etat de l'art des approches DFT pour le système Zr-H . . . . .	44
3.4.2	Approches liaisons fortes à 0K . . . . .	45
3.4.2.1	Fondements théoriques . . . . .	45
3.4.2.2	Méthodes TB pour les corps purs et alliages ordonnés : calculs dans l'espace direct et réciproque . . . . .	49
3.4.2.2.1	Méthodes d'espace réciproque : discrétisation de la 1ère ZB, puis inversion ou diagonalisation . . . . .	50
3.4.2.2.2	Méthodes d'espace direct : développement en fraction continue . . . . .	51
3.4.2.3	Méthodes TB pour les alliages désordonnés : l'approximation CPA . . . . .	53
3.4.2.3.1	Alliages substitutionnels de type $A_cB_{1-c}$ . . . . .	54
3.4.2.3.2	Alliages interstitiels de type $ZrH_c\square_{2-c}$ avec désordre interstitiel . . . . .	55
3.4.2.4	Etat de l'art des approches liaisons fortes pour les hydrures métalliques interstitiels . . . . .	57
3.4.3	Approches semi-empiriques pour les modélisations thermostatistiques à $T > 0K$ . . . . .	57
3.4.3.1	<i>Second Moment Approximation</i> (SMA) . . . . .	58
3.4.3.2	<i>Embedded-Atom Method</i> (EAM) . . . . .	59
3.4.3.3	Méthode des <i>Cluster Expansions</i> (CE) : dérivation des interactions multiatomiques par ajustement ou calcul perturbatif . . . . .	60
3.4.3.3.1	Dérivation des Clusters par ajustement : méthodes DFT-CE et TB-inverse . . . . .	61
3.4.3.3.2	Dérivation des Clusters par calcul perturbatif sur l'état désordonné : méthodes KKR-CPA-GPM et TB-CPA-GPM . . . . .	62
3.5	Choix et stratégie de développement d'un modèle énergétique atomistique : le modèle d'Ising effectif dérivé des liaisons fortes ( <i>Tight-Binding Ising Model</i> TBIM) . . . . .	66

3.5.1	Motivations du choix du TBIM . . . . .	66
3.5.2	Stratégie de développement du TBIM . . . . .	68
<b>4</b>	<b>Développement du modèle énergétique</b>	<b>71</b>
4.1	Paramétrisation de l'Hamiltonien de liaisons fortes . . . . .	73
4.1.1	Paramétrisation . . . . .	73
4.1.2	Evaluation de la qualité de la paramétrisation : structure électronique et impact du terme électrostatique. . . . .	74
4.2	Dérivation du TBIM par méthode TB-CPA-GPM . . . . .	76
4.2.1	Mise en œuvre numérique de la TB-CPA-GPM pour le système Zr-H . . . . .	76
4.2.2	Résultats TB-CPA . . . . .	78
4.2.2.1	DOS de la phase désordonnée . . . . .	78
4.2.2.2	Energie de formation de la phase désordonnée : conjecture sur la hiérarchie des interactions multiatomiques . . . . .	79
4.2.3	Résultats TB-CPA-GPM . . . . .	81
4.2.3.1	Dérivation des interactions multiatomiques : visualisation de la prépondérance des interactions de paires . . . . .	81
4.2.3.2	Modèle TBIM . . . . .	85
4.3	Validation du TBIM par calcul comparatif d'énergies de structures ordonnées . . . . .	87
4.3.1	Présentation de la démarche . . . . .	87
4.3.2	Reconstruction des séquences énergétiques à l'aide du TBIM . . . . .	87
4.3.2.1	Stabilité relative des structures ordonnées . . . . .	87
4.3.2.2	Tendance à l'ordre ou à la démixtion : importance de la prise en compte de la concentration locale . . . . .	88
4.3.3	Comparaison aux résultats issus de méthodes de calcul TB de structures ordonnées . . . . .	90
4.3.3.1	Diagonalisation . . . . .	92
4.3.3.2	Fraction continue . . . . .	93
4.3.4	Comparaison à des résultats issus de calculs DFT . . . . .	96
4.4	Interprétation orbitalaire des stabilités relatives . . . . .	97
4.5	Transférabilité du TBIM en termes de contraintes mécaniques . . . . .	98
4.5.1	Effet d'une contrainte de déformation isotrope sur le TBIM . . . . .	99
4.5.2	Effet d'une contrainte de déformation axiale sur le TBIM . . . . .	102
<b>5</b>	<b>Approches thermostatiques dans l'ensemble canonique</b>	<b>106</b>
5.1	Nécessité de prise en compte de la concentration locale . . . . .	108
5.2	Développement d'une méthode de prise en compte de la concentration locale . . . . .	110

5.2.1	Expression analytique des interactions de paires en fonction de la concentration . . . . .	110
5.2.2	Modèle mathématique utilisé pour la prise en compte de la concentration locale . . . . .	111
5.2.3	Résultats à 0K . . . . .	114
5.3	Etude des transitions de phase ordre-désordre . . . . .	114
5.3.1	Méthodologie . . . . .	114
5.3.2	Cas de la phase $C_{1,5}$ . . . . .	116
5.3.3	Cas de la phase $D_{1,0}$ . . . . .	118
5.3.4	Cas de la phase $C_{0,5}$ . . . . .	119
5.4	Diagramme de phase de l'ordre chimique H-lacune sur le sous-réseau interstitiel tétraédrique . . . . .	121
5.4.1	Méthodologie . . . . .	121
5.4.2	Résultats . . . . .	121
5.4.3	Tracé du diagramme de phase . . . . .	121
<b>Conclusion et perspectives</b>		<b>128</b>
<b>Bibliographie</b>		<b>129</b>
<b>ANNEXES</b>		<b>145</b>
A	Démonstrations pour l'approche Monte-Carlo en concentration locale	145
A.1	Relation entre concentration globale et locale . . . . .	145
A.2	Preuve de la conservation de la concentration globale lors d'un échange d'occupation . . . . .	146
A.3	Démonstration de la stabilité préférentielle du désordre local concentré en hydrogène, par rapport au désordre homogène dans la boîte, dans le cas des faibles concentrations globales ( $c < 1.0$ ) . . . . .	147

# Table des figures

1.1	Assemblage combustible [154]. . . . .	19
1.2	Schéma simplifié d'un REP [155]. . . . .	20
1.3	Coupe d'une gaine hydrurée (micrographie optique, d'après [19, 114]).	21
1.4	Limite d'élasticité en fonction de la température, pour différentes stœchiométries d'hydrures de Zircaloy, par comparaison au Zircaloy pur, d'après [134]. . . . .	22
1.5	Phénomène de Delayed Hydride Cracking [164]. . . . .	22
1.6	Réorientation des hydrures au cours d'une série de cycles thermiques sous contrainte, pour 250 ppm d'hydrogène (micrographie [37]). . .	23
1.7	Diagramme de phase du système Zr-H d'après [123]. . . . .	24
2.1	Diagramme de phase température-pression du Zr pur [167]. . . . .	26
2.2	Evolution de la concentration en hydrogène dissout en fonction de la température dans une gaine de Zircaloy-4 [20, 190]. . . . .	31
2.3	Evolution d'un échantillon d'hydrure $\gamma$ sous contrainte [114] : (a) état initial le long du plan basal de la matrice Zr, (b) après application de la contrainte. . . . .	32
3.1	Les 10 intégrales de saut de Slater-Koster, d'après [5]. . . . .	48
3.2	Première zone de Brillouin relative au système $ZrH_c\Box_{2-c}$ , pour un réseau-cage de Zr purement CFC. . . . .	50
3.3	Supports utilisés pour les calculs sur structure Zr-H ordonnée par méthode de la fraction continue : cellule (pour le calcul des fonctions de Green partielles) au sein d'un amas obtenu par répliquions tridimensionnelles de la cellule. . . . .	52
3.4	Etats de base en (V1,V2) des alliages substitutionnels CFC de type $A_cB_{1-c}$ pour $c = 0.5$ (d'après [146]). . . . .	65
3.5	Méthode des <i>Cluster Expansions</i> (CE) : organigramme-bilan. . . . .	70
4.1	Résultats des ajustements sur la DOS de la structure $ZrH_2$ (obtenue en DFT avec WIEN2k [22]) : DOS issue de l'ancienne paramétrisation d'A. Dufresne [59], et DOS issue de la nouvelle paramétrisation du Tableau 4.1. . . . .	75
4.2	Tracés des parties réelle (à gauche) et imaginaire (à droite) du potentiel $\Sigma(E)$ en fonction de l'énergie $E$ , pour une concentration $c = 1.0$ . . . . .	78

4.3	DOS du système $\text{ZrH}_c\text{□}_{2-c}$ avec désordre interstitiel, obtenues à l'aide du code en TB-CPA, pour trois concentrations différentes $c = 0.5, 1.0$ et $1.5$ (gauche), et dans le cas limite $c = 2.0$ avec comparaison avec la méthode de la fraction continue (bas). . . . .	79
4.4	Energie de formation de la phase $\text{ZrH}_c\text{□}_{2-c}$ avec désordre interstitiel H/□ (représentée en CPA) par rapport à l'état démixé à la concentration $c$ : profil d'évolution en concentration. . . . .	80
4.5	Tracés, en fonction du remplissage électronique, des interactions de paires (haut), de triplets (milieu) et de quadruplets (bas) représentées dans le Tableau 4.4 : pour les quadruplets, les courbes Q2 et Q3, Q5 et Q7, Q1 et Q8 apparaissent superposées. Calculs effectués à concentration $c = 1.0$ , pour 3280 points $\vec{k}$ et 200 points en énergie. . . . .	84
4.6	Evolution des interactions de paires $V_i$ en fonction de la concentration $c$ en hydrogène (données du Tableau 4.5). . . . .	86
4.7	Séquences énergétiques reconstruites en TBIM (points bleus), et position relative de l'état démixé à la concentration correspondante, calculé suivant deux approches différentes : énergie d'ordre exprimée à l'aide des $V_i$ à la concentration $c$ (point violet : tendance à la démixtion), énergie d'ordre exprimée à l'aide des $V_i$ à la concentration limite $c = 2.0$ (point rouge : tendance à l'ordre). . . . .	89
4.8	Energies de formation par rapport à l'état démixé, suivant trois méthodes différentes : reconstruction à partir du modèle TBIM en faisant appel aux $V_i(c = 2.0)$ pour la phase démixée (haut), diagonalisation des Hamiltoniens TB (milieu), méthode TB de la fraction continue (bas). . . . .	91
4.9	Diagramme de Walsh du tétraèdre ZrH, pour les structures $A_{1.0}, F_{1.0}, D_{1.0}$ . Le groupe de symétrie pertinent $C_{2v}$ est illustré en haut de la figure, et seuls les plus bas niveaux occupés sont représentés. . . . .	98
4.10	Diagramme d'états de base en $(V_1, V_3)$ du système $\text{ZrH}_c\text{□}_{2-c}$ pour $c = 1.0$ , et positionnement des couples de valeurs $(V_1, V_3)$ calculés respectivement à $a = 4.82\text{Å}$ et $a = 4.22\text{Å}$ . . . . .	101
4.11	Représentation de la distorsion axiale, et du découplage induit sur les interactions de paires $V_1, V_2$ et $V_4$ . . . . .	102
4.12	Impact de la contrainte axiale sur le TBIM (illustration pour un paramètre longitudinal $a$ fixé à $4.67\text{Å}$ , à concentration $c = 1.0$ ) : évolution, en fonction du paramètre axial $ccontr$ , de l'énergie de bande du milieu désordonné de référence (à gauche) et des potentiels d'interactions de paires (à droite). . . . .	103
5.1	Détermination de la dépendance analytique des $V_i$ en concentration par ajustement. . . . .	110
5.2	Schématization de la description ensembliste utilisée. . . . .	112

5.3	Evolution des paramètres d'ordre en fonction de la température, lors du cycle de chauffage/refroidissement de la structure C <sub>1.5</sub> . . . . .	117
5.4	Evolution des paramètres d'ordre en fonction de la température, lors du cycle de chauffage/refroidissement de la structure D <sub>1.0</sub> . . . . .	118
5.5	Evolution des paramètres d'ordre en fonction de la température, lors du cycle de chauffage/refroidissement de la structure C <sub>0.5</sub> . . . . .	119
5.6	Caractéristiques de la structure stabilisée à 1000K pour $c = 0.5$ : visualisation de la boîte de simulation (code couleur : vert pour H, rouge pour $\square$ ), et du profil énergétique convergé issu du Monte-Carlo.	120
5.7	Diagramme de phase schématique de l'ordre chimique H/lacune sur le sous-réseau interstitiel tétraédrique issu de notre modélisation Monte-Carlo, et comparaison avec le diagramme expérimental [123].	125
.1	Evolution de la fonction polynômiale $f$ en fonction de la concentration.	149

# Liste des tableaux

2.1	Micrographies des différentes phases d'hydrures (d'après la thèse de Z. Zhao [193]). . . . .	30
2.2	Phénomènes d'occupation H/ $\square$ sur le sous-réseau interstitiel tétraédrique (illustration pour $c = 1.0$ ) : (a) exemple de mises en ordre possibles (mailles élémentaires) (b) exemple de démixtion (séparation de phase H/ $\square$ sur le sous-réseau interstitiel) (c) exemple de désordre interstitiel (occupation aléatoire H/ $\square$ sur le sous-réseau interstitiel). Code couleur : bleu pour Zr, vert pour H, rouge pour lacune atomique $\square$ . . . . .	34
4.1	Eléments de matrice de l'Hamiltonien TB (en eV) pour un réseau de $\text{ZrH}_c\text{X}_{2-c}$ à réseau-cage de Zr purement CFC, de paramètre de maille $a$ (en Å). . . . .	74
4.2	Structures ordonnées de $\text{ZrH}_c\text{X}_{2-c}$ (mailles élémentaires, code couleur : bleu pour Zr, vert pour H, rouge pour lacune atomique $\square$ ). . . . .	76
4.3	Remplissages électroniques au niveau de Fermi pour les structures du Tableau 4.2, obtenus à partir de l'Hamiltonien TB par méthode de la fraction continue. . . . .	77
4.4	Interactions multiatomiques calculées (représentation des interactions de clusters d'atomes d'H sur le sous-réseau interstitiel tétraédrique cubique simple). . . . .	82
4.5	Valeurs des interactions de paires entre premiers, seconds, troisièmes et quatrièmes voisins hydrogène, en fonction de la concentration $c$ (5000 points en énergie et 29060 points $\vec{k}$ , pour une précision optimale). . . . .	86
4.6	Nombre moyen de voisins hydrogène de l'atome d'hydrogène au sein de chaque structure ordonnée $X_c$ du Tableau 4.2. . . . .	88
4.7	Energies de bande reconstruites à l'aide du modèle TBIM. . . . .	88
4.8	Energies de bande obtenues par diagonalisation de l'Hamiltonien TB. . . . .	92
4.9	DOS des structures à $c = 1.0$ du Tableau 4.2, obtenues par inversion de la matrice $40 \times 40$ TB, pour 5000 points en énergie. . . . .	93
4.10	Energies de bande obtenues par méthode de la fraction continue. . . . .	93
4.11	Lien entre l'allure du (des) gap(s) de la DOS et le comportement asymptotique des coefficients de la fraction continue en liaisons fortes (DOS DFT fournies par R. Besson). . . . .	94



4.12	Comparaison des séquences d'énergie totale des structures du Tableau 4.2 : bonne concordance entre reconstruction TBIM, et calcul DFT (R. Besson).	96
4.13	Effet d'une variation du paramètre de maille $a$ sur l'énergie de bande de l'état désordonné de référence $\bar{E}(c)$ et les potentiels d'interactions de paires $V_i(c)$ : étude pour trois concentrations différentes $c = 0.5, 1.0$ et $1.5$ .	99
4.14	Effet d'une variation du paramètre de maille $a$ sur les séquences d'énergies de formation (par rapport à l'état démixé) des structures ordonnées du Tableau 4.2 : reconstruction en TBIM, et diagonalisation de l'Hamiltonien de liaisons fortes.	100
4.15	Effet de la contrainte axiale sur les séquences d'énergies de formation (par rapport à l'état démixé) des structures ordonnées du Tableau 4.2 : représentation, en fonction du paramètre axial $c_{contr}$ , des énergies de formation à $a = 4.82\text{\AA}$ obtenues respectivement par reconstruction en TBIM, et diagonalisation de l'Hamiltonien de liaisons fortes.	105
5.1	Approche globale de la concentration : résultat des simulations Monte-Carlo à $T = 0\text{K}$ , pour plusieurs structures ordonnées initiales à $c = 1.0$ (code couleur : vert pour H, rouge pour $\square$ ).	109
5.2	Trois exemples usuels d'environnement local $\tilde{E}(i) \cup \tilde{E}(j)$ , pour un couple de sites $(i, j)$ issu du tirage Monte-Carlo.	113
5.3	Approche locale de la concentration : résultat des simulations Monte-Carlo à $T = 0\text{K}$ , pour plusieurs structures ordonnées initiales à $c = 1.0$ (code couleur : vert pour H, rouge pour $\square$ ).	115
5.4	Comparaison de l'énergie d'ordre globale (au sens de la formule (5.6)) pour deux types de répartitions aléatoires à $c = 0.5$ : (a) désordre homogène sur l'ensemble de la boîte, (b) répartition en deux zones de type désordre local concentré en hydrogène et domaine ségrégé en lacunes. Code couleur : vert pour H, rouge pour $\square$ .	120
5.5	Bilan des différents ordres chimiques H/lacune (code couleur : vert pour H, rouge pour $\square$ ) issus des simulations Monte-Carlo, en fonction de la concentration et de la température (cas $c \leq 1.0$ ).	122
5.6	Bilan des différents ordres chimiques H/lacune (code couleur : vert pour H, rouge pour $\square$ ) issus des simulations Monte-Carlo, en fonction de la concentration et de la température (cas $c > 1.0$ ).	123

# Nomenclature

□	Lacune atomique sur un site interstitiel
BCC	<i>Body-Centered Cubic</i>
CC	Cubique Centré
CE	<i>Cluster Expansions</i>
CFC	Cubique à Faces Centrées
CPA	<i>Coherent Potential Approximation</i>
CS	Cubique Simple
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DOS	<i>Density of States</i>
DRX	Diffraction des Rayons X
EAM	<i>Embedded-Atom Method</i>
GPM	<i>Generalized Perturbation Method</i>
HC	Hexagonal Compact
HCP	<i>Hexagonal Close-Packed</i>
KKR	<i>Korringa-Kohn-Rostoker</i>
LDOS	<i>Local Density of States</i>
MET	Microscopie Electronique à Transmission
REP	Réacteur à Eau Pressurisée
SMA	<i>Second Moment Approximation</i>
TB	<i>Tight-Binding</i>
TBIM	<i>Tight-Binding Ising Model</i>
TBMD	<i>Tight-Binding Molecular Dynamics</i>
TBTE	<i>Tight-Binding Total Energy</i>
TFC	Tétraogonale à Faces Centrées
ZB	Zone de Brillouin

# 1. Introduction : contexte de sûreté nucléaire et problématique de thèse

*Ce premier chapitre présente le contexte de sûreté nucléaire dans lequel s'inscrit le travail de thèse (la fragilisation des gainages combustibles à base de Zircaloy, par hydruration, dans le cœur des Réacteurs à Eau Pressurisée) et définit la problématique de thèse (étudier les phénomènes de précipitation et de dissolution des hydrures de zirconium sous contrainte, d'un point de vue thermodynamique).*

---

## Sommaire

1.1	Description d'un Réacteur à Eau Pressurisé . . . . .	19
1.2	Le phénomène d'hydruration de la gaine . . . . .	20
1.3	Enjeux de sûreté associés à l'hydruration de la gaine . . . . .	21
1.4	Problématique de thèse . . . . .	23

---

## 1.1. Description d'un Réacteur à Eau Pressurisé

Le principe de fonctionnement d'un Réacteur à Eau Pressurisé est de convertir l'énergie calorifique de la réaction de fission en chaîne de l'Uranium 235 en énergie électrique.

Le combustible nucléaire se présente sous la forme de pastilles d' $\text{UO}_2$ , qui sont empilées dans des gaines de Zircaloy (alliage de zirconium à 95% en masse), elles-mêmes rassemblées par groupes appelés assemblages combustibles (cf Figure 1.1). La puissance est contrôlée par l'insertion des grappes de commande, constituées d'absorbants neutroniques.



FIGURE 1.1. – Assemblage combustible [154].

Le coeur du réacteur est constitué d'une cuve d'acier remplie d'eau borée contenant, selon le réacteur considéré, entre 157 (CPY) et 241 (EPR) assemblages [70]. L'eau de cette cuve (pressurisée à 155 bar pour éviter son ébullition), faisant office de réfrigérant, circule dans le circuit primaire, chargé d'extraire la chaleur issue de la fission du combustible. La chaleur du circuit primaire est transmise via un générateur de vapeur à un autre circuit d'eau fermé, le circuit secondaire : l'eau de ce dernier se transforme alors en vapeur, qui va entraîner des turbines reliées à un alternateur, produisant de l'énergie électrique. Afin d'assurer le fonctionnement en continu du réacteur, la vapeur du circuit secondaire est recondensée par contact avec une source froide, le circuit de refroidissement,

qui est généralement un circuit ouvert pompant l'eau dans une rivière ou dans la mer [41]. Le processus est résumé sur la Figure 1.2.

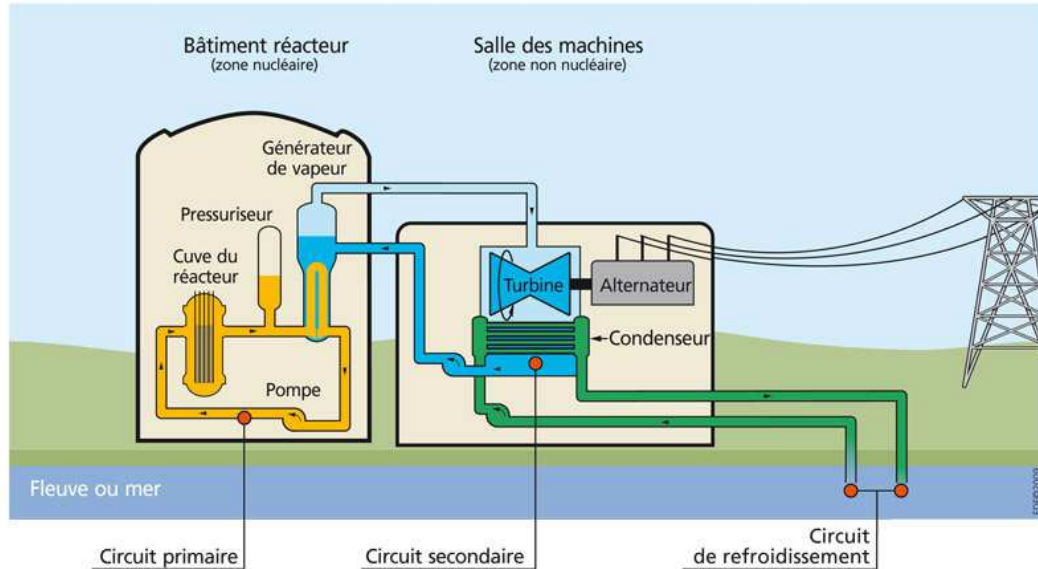
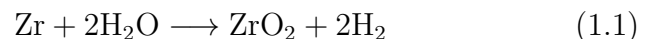


FIGURE 1.2. – Schéma simplifié d'un REP [155].

L'objet d'étude de la thèse va se situer dans le coeur du REP, au niveau de la gaine en Zircaloy enveloppant les pastilles de combustible.

## 1.2. Le phénomène d'hydruration de la gaine

Dans le coeur du REP, les gaines en Zircaloy subissent une oxydation surfacique par l'eau du réfrigérant, conduisant à la formation d'hydrogène [110, 167] :



Une partie de l'hydrogène produit est ensuite absorbé dans le coeur de la matrice zirconium de la gaine.

Initialement en solution solide dans les sites interstitiels de la matrice Zr hexagonale compacte, les atomes d'hydrogène vont former des précipités d'hydrures dans la matrice Zr (cf Figure 1.3) dès lors que leur concentration dépasse la limite de solubilité (cette dernière étant fortement dépendante de la température et des contraintes mécaniques).

Globalement, ces hydrures ont tendance à se former dans les régions de la gaine les plus basses en température et/ou dans celles présentant les plus fortes contraintes de compression, corollairement à l'évolution de la solubilité de l'hydrogène dans le Zircaloy en fonction de la température et des contraintes mé-

caniques. Les hydrures sont ainsi répartis de façon circonférentielle, tout particulièrement dans la partie extérieure, plus froide (cf Figure 1.3) [114]. Dans la direction axiale, on constate une plus forte concentration d'hydrures dans les zones correspondant à une interface pastille-pastille (plus froide), et, de façon plus globale, une concentration en atomes d'hydrogène croissant avec la hauteur dans la gaine, du fait d'une réaction de corrosion plus importante [114] (compte tenu de la température de l'eau, plus élevée en hauteur).

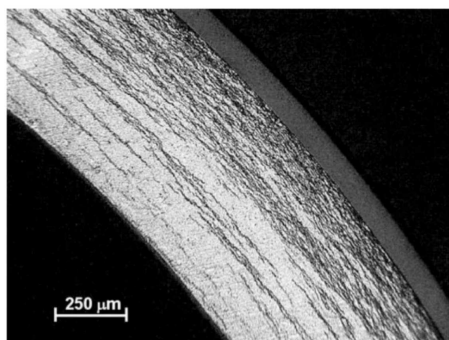


FIGURE 1.3. – Coupe d'une gaine hydrurée (micrographie optique, d'après [19, 114]).

La présence d'hydrures de zirconium dans la gaine va constituer un enjeu de sûreté nucléaire.

### 1.3. Enjeux de sûreté associés à l'hydruration de la gaine

La gaine en Zircaloy contenant les pastilles de combustible constitue la première barrière de sûreté, et son intégrité se doit d'être maintenue durant l'ensemble du cycle de vie du crayon, à savoir fonctionnement en réacteur, puis transport et entreposage. La présence d'hydrures au sein de la gaine va porter atteinte à cette intégrité, et ce à différents points de vue.

Tout d'abord, la présence d'hydrures va, de façon générale, altérer les propriétés mécaniques du matériau Zircaloy, en abaissant notamment sa ductilité, sa limite de rupture [42, 43], et sa limite d'élasticité (cf. Figure 1.4 issue de [134]).

Les hydrures peuvent également générer un mécanisme de propagation des fissures, appelé DHC (Delayed Hydride Cracking, cf. Figure 1.5) : à l'extrémité d'une fissure, les contraintes élevées abaissent localement la solubilité de l'hydrogène dans le Zircaloy, favorisant ainsi la formation d'hydrures à cet endroit ; la fissure va alors se propager dans la zone hydrurée (plus fragile) avant que le processus ne se répète [114, 120, 132].

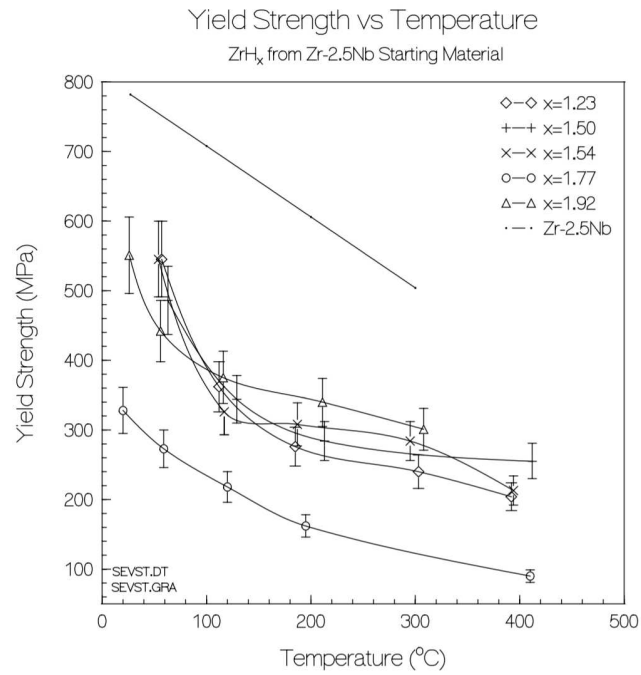


FIGURE 1.4. – Limite d'élasticité en fonction de la température, pour différentes stoechiométries d'hydrures de Zircaloy, par comparaison au Zircaloy pur, d'après [134].



FIGURE 1.5. – Phénomène de Delayed Hydride Cracking [164].

Un autre phénomène, non moins important, est la réorientation subie par les hydrures au cours d'un cycle thermique sous contrainte [37, 73, 114] : les hydrures se dissolvent lors du chauffage, avant de reprécipiter lors du refroidissement avec une orientation différente de l'orientation initiale (le plus souvent, cette réorientation s'effectue perpendiculairement à la contrainte, cf Figure 1.6). Toute l'importance de ce phénomène en termes de sûreté nucléaire repose sur l'orientation des hydrures dans la gaine en fonctionnement réacteur (cf Figure 1.3), initialement circonférencielle : un cycle thermique sous contrainte serait susceptible de réorienter les hydrures en position radiale, ce qui pourrait, par exemple, conduire à une fissuration/rupture du crayon. Or il se trouve que les crayons subissent effectivement un, voire des cycles thermiques sous contrainte, au cours de leur vie post-centrale, lors du processus de transport puis d'entreposage : initialement entreposés à froid dans la piscine de refroidissement du bâtiment réacteur, leur température va augmenter lors du transport à sec vers l'usine de retraitement, dans laquelle ils vont subir un refroidissement par aspersion d'eau à leur arrivée. Citons également un cas potentiel de cycle thermique, subi cette fois lors du fonctionnement en réacteur au cours d'une situation de type RIA (Reactivity Induced Accident) : typiquement, l'éjection d'une grappe de commande ou l'injection accidentelle d'eau non-borée au sein du réacteur va entraîner une augmentation brutale du flux de neutrons [59] ; suite à cette augmentation locale de réactivité, certains assemblages combustibles voient leur température augmenter brutalement, provoquant au niveau des gaines une remise en solution d'hydrogène ; l'arrêt automatique du réacteur par la chute des grappes de commandes intactes s'accompagne alors d'un refroidissement des assemblages [59].

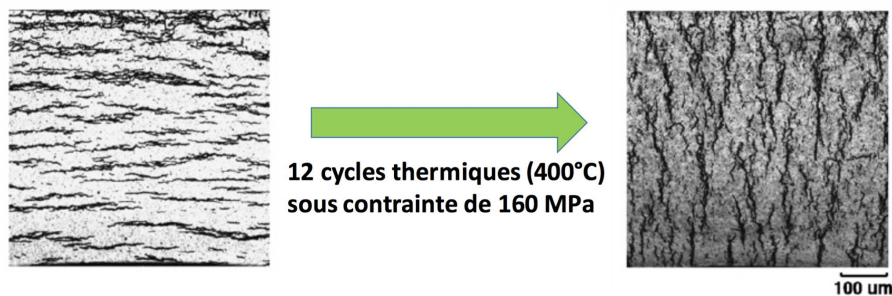


FIGURE 1.6. – Réorientation des hydrures au cours d'une série de cycles thermiques sous contrainte, pour 250 ppm d'hydrogène (micrographie [37]).

## 1.4. Problématique de thèse

En réponse aux enjeux de sûreté nucléaire constitués par l'hydruration du zirconium des gaines des REP, la problématique de la thèse consiste à étudier les



phénomènes de précipitation et de dissolution des hydrures de zirconium sous contrainte, d'un point de vue thermodynamique.

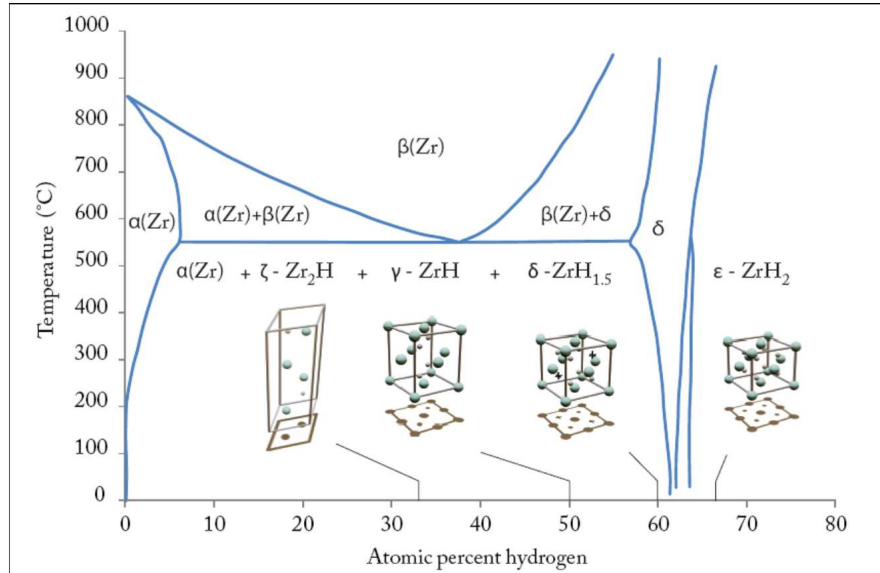


FIGURE 1.7. – Diagramme de phase du système Zr-H d'après [123].

Cette démarche passe par la modélisation du diagramme de phase du système Zr-H hors puis sous contrainte (cf. diagramme expérimental sur la Figure 1.7, d'après [123]), dans lequel le système Zr-H apparaît sous différentes variétés allotropiques, toutes se présentant sous la forme d'un réseau ordonné de zirconium, avec des atomes d'hydrogène localisés en position interstitielle.

Pour atteindre ces objectifs, nous allons faire appel à des simulations thermostatiques de type Monte-Carlo, et nous avons besoin pour cela de disposer d'un modèle énergétique atomistique à la fois rapide, précis, et pouvant rendre compte des contraintes mécaniques.

La réponse à notre problématique de thèse va alors s'articuler de la façon suivante. En premier lieu, une brève synthèse des connaissances actuelles sur le système Zr-H nous amène à définir les données à modéliser (chapitre 2), ce qui nous conduit ensuite à réaliser un état de l'art des simulations numériques réalisées sur le système Zr-H, débouchant sur le choix d'un modèle énergétique atomistique de type *Tight-Binding Ising Model* (chapitre 3). Le développement numérique de ce modèle et sa validation (chapitre 4) seront alors suivis de son application à des études thermostatiques dans l'ensemble canonique, portant notamment sur les phénomènes de précipitation/dissolution (chapitre 5).

## 2. Bilan des connaissances actuelles sur le système Zr-H

*Ce chapitre réalise un état de l'art des connaissances actuelles sur le système Zr-H. Après un bref récapitulatif sur l'usage du zirconium dans l'industrie nucléaire et le processus d'incorporation de l'hydrogène dans la gaine, nous résumons les principales méthodes expérimentales d'étude des hydrures dans la matrice Zr (dosages et analyse structurale), avant de détailler les caractéristiques du système Zr-H aux points de vue de la thermodynamique (caractéristiques des différentes phases présentes dans le diagramme d'équilibre), de la cinétique (caractéristiques des transitions entre ces différentes phases), et de la réorientation des hydrures. Ce bilan global permet notamment de relever plusieurs controverses bibliographiques (telles que la stabilité des phase  $\gamma$ , ou l'ordre chimique des phases  $\delta$ ), et nous amène à définir les données à simuler, dans la perspective de pouvoir y répondre. On aboutit ainsi la nécessité de bâtir un modèle énergétique à l'échelle atomique, apte à caractériser les phénomènes d'ordre chimique hydrogène - lacune, sur le sous-réseau interstitiel tétraédrique des hydrures de zirconium cubiques à faces centrées.*

---

### Sommaire

2.1	Préliminaires . . . . .	26
2.1.1	Usage du zirconium dans l'industrie nucléaire . . . . .	26
2.1.2	Incorporation de l'hydrogène dans la gaine . . . . .	27
2.2	Méthodes expérimentales d'étude des hydrures dans la matrice Zr . . . . .	27
2.2.1	Techniques de quantification . . . . .	27
2.2.2	Techniques de caractérisation . . . . .	28
2.3	État de l'art . . . . .	28
2.3.1	Diagramme de phase . . . . .	28
2.3.2	Cinétique des transitions de phase . . . . .	31
2.3.3	Phénomènes de réorientation des hydrures . . . . .	32
2.4	Définition des données à simuler . . . . .	33

---

## 2.1. Préliminaires

### 2.1.1. Usage du zirconium dans l'industrie nucléaire

Le zirconium est un candidat de premier choix pour la fabrication des gainages du combustible nucléaire, d'une part, du fait de sa transparence aux neutrons thermiques, et d'autre part, du fait de ses propriétés de tenue en température et de sa résistance à la corrosion. Pour améliorer ces dernières, on associe le Zr à d'autres éléments (Sn, Nb, Fe ...) : les gaines sont ainsi constituées de Zircaloy (alliages Zr-Sn à 95% de Zr en masse, associés à d'autres métaux), dont il existe différentes variantes (Zr-2, Zr-4, ZrNb, M5 ...).

En termes d'impact sur l'hydruration, la présence des éléments d'alliages Sn, Fe et Cr en position substitutionnelle dans la matrice Zr, tend à augmenter la solubilité de l'hydrogène dans le matériau [34]. Toutefois, ils n'induisent pas, à notre connaissance, de modification majeure dans la structure cristallographique des phases précipitées d'hydrures (symétrie du réseau Zr principal, et répartition des atomes d'hydrogène sur les réseaux de sites interstitiels). Pour cette raison, nous n'avons pas pris en compte les effets des éléments d'alliages dans le présent travail : toutes nos simulations porteront ainsi sur l'hydruration d'un réseau de Zr pur.

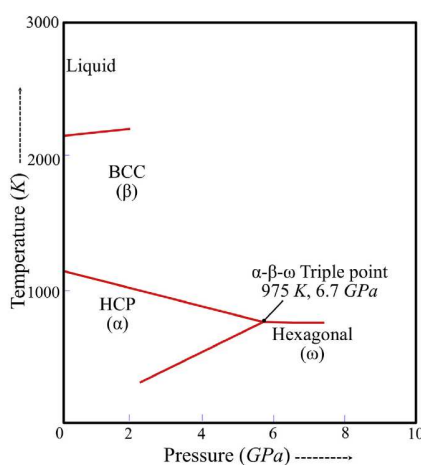


FIGURE 2.1. – Diagramme de phase température-pression du Zr pur [167].

Ce dernier cristallise sous trois formes allotropiques différentes [167] (cf. Figure 2.1) : la phase  $\alpha$  de structure hexagonale compacte, qui correspond à la phase stable dans les conditions normales de température et de pression, la phase  $\beta$  de structure cubique centrée, et la phase  $\omega$  de structure hexagonale simple.

En fonctionnement normal, entreposage et transport, le Zr des gaines est sous forme  $\alpha$ .

### 2.1.2. Incorporation de l'hydrogène dans la gaine

La cause majeure d'incorporation d'hydrogène dans la gaine est la corrosion de cette dernière par l'eau du circuit primaire, précédemment décrite par l'équation (1.1). On peut citer également d'autres sources d'hydrogène, minoritaires, telles que la décomposition radiolytique de l'eau du circuit primaire, générée par un intense rayonnement de neutrons et de rayons gamma issus de la réaction de fission, ou encore la présence d'humidité au sein des pastilles de combustible [8, 167].

Le mécanisme d'introduction des atomes d'hydrogène au sein de la gaine repose sur la diffusion des molécules de  $H_2O$  à travers la couche de zircone  $ZrO_2$ , préalablement à la réaction de corrosion du Zr à l'interface  $ZrO_2$ -Zircaloy, et également sur la diffusion des radicaux  $H\cdot$  à travers la couche de zircone. Plusieurs mécanismes historiques [76, 161, 182] justifiant le processus de diffusion ont été proposés, et le sujet est encore objet d'études et de débats [105, 116, 175].

## 2.2. Méthodes expérimentales d'étude des hydrures dans la matrice Zr

En plus des techniques de métallographie (observation de coupes au microscope optique) employées pour caractériser l'aspect granulaire des échantillons d'hydrures à échelle microscopique, on distingue deux grandes classes de méthodes d'étude des hydrures de zirconium : les dosages, pour quantifier la quantité d'hydrogène présente dans l'échantillon étudié, et les méthodes d'analyse structurale, pour déduire l'ordre chimique du réseau Zr-H à l'échelle atomique.

### 2.2.1. Techniques de quantification

Les principales méthodes de dosage de l'hydrogène dans un échantillon de Zr hydruré peuvent se classer en deux groupes [167] :

- Les méthodes destructives : les plus utilisées sont la Vacuum Hot Extraction (VHE, [16, 71, 80]) et la Inert Gas Fusion (IGF, [47, 145, 152, 168]). Ces deux méthodes consistent à retirer tout l'hydrogène contenu dans l'échantillon, respectivement par chauffage sous vide pour la VHE et par fusion dans la IGF, avant de le collecter et de le quantifier en utilisant une jauge McLeod [24] [103, 104] ou un spectromètre de masse [16, 68, 85].
- Les méthodes non-destructives : on peut citer l'Electromagnetic Acoustic Resonant (EMAR, [117]), qui consiste à générer un champ magnétique stable sur un échantillon conducteur pour en déduire les variations des fréquences de résonance dans les différentes directions de l'échantillon, ce qui permet de quantifier l'hydrogène présent dans celui-ci ; ainsi que les

techniques de transmission de neutrons [69] où l'on bombarde l'échantillon avec un faisceau de neutrons collimaté, pour mesurer à l'aide d'un détecteur approprié la quantité de neutrons émergeant de l'échantillon sans interaction, ce qui peut être relié à la quantité d'hydrogène contenue dans l'échantillon. Une autre méthode, plus récente, la Cold Prompt Gamma Activation Analysis (CNP-GAA, [46]), quantifie l'hydrogène présent dans l'échantillon préalablement enrichi de neutrons froids en mesurant les rayons gamma émis et en les comparant aux spectres caractéristiques des atomes d'H et de la matrice zirconium. Citons enfin la Laser Ultrasound Technique (LUT, [106, 186]), qui consiste à transmettre des ondes acoustiques dans les gaines de Zircaloy et à les détecter par des moyens optiques à distance, avant d'analyser les résultats pour en déduire la quantité d'hydrogène contenue dans le tube, en plus d'autres propriétés mécaniques.

### 2.2.2. Techniques de caractérisation

Si les méthodes de dosage précédemment décrites nous informent sur la quantité d'hydrogène présente au sein d'un échantillon de Zr-H donné, elles ne nous indiquent pas sa structure cristallographique. Il faut pour cela faire appel à des méthodes d'analyse structurale, principalement la diffraction des rayons X [3, 21, 47, 83, 111] et la Microscopie Electronique à Transmission [6, 86, 136, 150]. En particulier, l'ordre chimique du sous-réseau interstitiel hydrogène est déduit par détection des déformations du réseau zirconium (ces techniques ne permettant pas de "voir" directement les atomes d'H). Dans le cadre du projet ANR SIZHYP [153], auquel ce travail de thèse est associé, on notera notamment les mesures réalisées par l'IRSN à l'ESRF en diffraction des rayons X [4], et les études MET au LaSIE de l'Université de la Rochelle [44].

On remarquera par ailleurs que la difficulté expérimentale pour faire le lien entre les hydrures et les grains, l'absence de précisions disponibles sur les traitements mécaniques et thermiques, et les secrets industriels autour de la composition et de la fabrication des échantillons sont tout autant de facteurs rendant les données bibliographiques expérimentales relatives à l'analyse structurale du Zr-H difficilement comparables entre elles [167]. La modélisation, en appui aux travaux expérimentaux, revêt ainsi une importance toute particulière pour ce type de système.

## 2.3. État de l'art

### 2.3.1. Diagramme de phase

Le diagramme de phase usuel du système Zr-H est représenté sur la Figure 1.7. Il contient deux types de solution solide :

- la phase  $\alpha$  : réseau de Zr hexagonal compact avec les atomes d'hydrogène en position interstitielle ;
- la phase  $\beta$  : réseau de Zr cubique centré avec les atomes d'hydrogène en position interstitielle.

Concernant les phases précipitées d'hydrures, on en distingue généralement 3 principaux types, dénommées  $\gamma$ ,  $\delta$  et  $\epsilon$ . Ces dernières se présentent sous la forme d'un réseau-cage de zirconium de symétrie cubique faces centrées ou tétragonale faces centrées, avec les atomes d'hydrogène situés en position interstitielle tétraédrique, et se définissent selon les caractéristiques suivantes :

- La phase d'hydrure  $\delta$ , de stoechiométrie  $ZrH_{1.4-1.66}$  d'après [167], est communément admise comme étant de structure cubique faces centrées pour le réseau Zr (paramètre de maille à température ambiante valant 0.478nm d'après [195]), et thermodynamiquement stable à température ambiante. Certains auteurs [151] ont postulé l'absence d'ordre particulier pour le sous-réseau interstitiel de cette phase, toutefois de nombreux modèles ordonnés sont usuellement utilisés pour les simulations [15].  
A l'échelle microscopique, cette phase  $\delta$  se présente comme de grandes plaquettes situées aux joints de grains, ou transgranulaires quelquefois [119, 121, 193] (cf Tableau 2.1).
- La phase d'hydrure  $\epsilon$ , de stoechiométrie  $ZrH_{1.66-2.0}$  d'après [167], possède une structure quadratique faces centrées [114, 195] (également notée "quadratique centrée" par équivalence de symétrie [59, 83, 193]). La distortion axiale est telle que  $c/a < 1$  [104, 110, 114, 193], et l'on peut citer, parmi les différentes valeurs numériques disponibles dans la littérature :  $a = 0.497\text{nm}$ ,  $c = 0.445\text{nm}$  d'après [83, 195].  
Cette phase  $\epsilon$  se présente sous la forme de grains équiaxes divisés en bandes parallèles, plusieurs familles de bandes pouvant s'entrecroiser [193] (cf Tableau 2.1). On remarquera toutefois que cette phase, qui nécessite des conditions de formation particulières (basse température et forte teneur en hydrogène), ne se rencontre pas *a priori* en réacteur [59].
- La phase d'hydrure  $\gamma$ , de stoechiométrie approximative  $ZrH$  [167], admet une structure de Zr quadratique faces centrées [110] avec un sous-réseau interstitiel H ordonné, les atomes d'hydrogène étant alternativement répartis sur les sites tétraédriques [193] (notons, selon plusieurs auteurs [102, 110, 128, 166, 195], une occupation des atomes d'hydrogène selon les plans (110) alternés). Kolesnikov et al. [93] ont par ailleurs mesuré, dans le cas deutérium, une structure orthorombique faces centrées, avec une occupation des atomes d'hydrogène du sous-réseau interstitiel cohérente avec la répartition précitée selon les plans (110). Le rapport des paramètres de maille pour la phase  $\gamma$  est  $c/a > 1$  [110], et à titre d'ordre de grandeur on peut citer  $a = 0.460\text{nm}$ ,  $c = 0.497\text{nm}$  [9, 195]. Pour la phase  $\gamma$ , le point de controverse est sa stabilité thermodynamique : longtemps considérée comme métastable et corollairement omise dans le diagramme de phase

d'équilibre du système Zr-H, plusieurs études [110, 138, 139, 160] ont mis en évidence sa stabilité à température ambiante. En particulier, Lanzani et Ruch [102] ont établi une corrélation entre stabilité des phases  $\gamma$  et pureté du zirconium utilisé : la phase  $\gamma$  est *a priori* stable dans le cas du Zr pur, et métastable dans le cas d'utilisation d'élément d'alliage O, Hf, Sn.

Cette phase  $\gamma$  se présente souvent sous la forme de fines aiguilles à l'intérieur des grains [193] (cf Tableau 2.1).

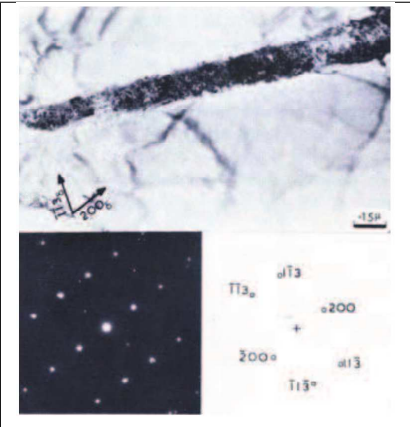
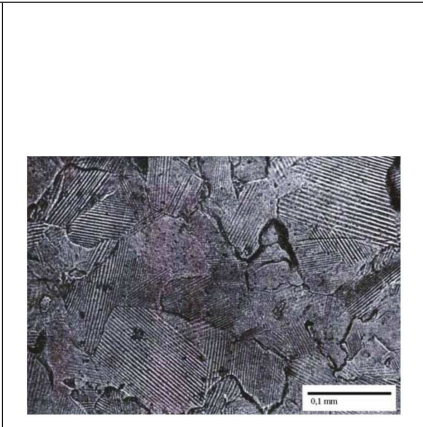
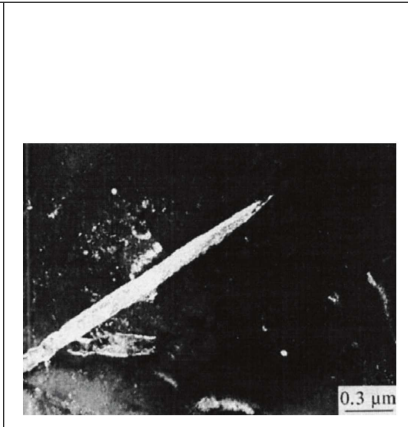
		
<p style="text-align: center;"><math>\delta</math> (Micrographie MET [119])</p>	<p style="text-align: center;"><math>\epsilon</math> (Micrographie optique [183])</p>	<p style="text-align: center;"><math>\gamma</math> (Micrographie MET champ sombre [118])</p>

TABLE 2.1. – Micrographies des différentes phases d'hydrures (d'après la thèse de Z. Zhao [193]).

Enfin, citons, en 2008, la mise en évidence expérimentale d'une nouvelle phase d'hydrure, notée  $\zeta$ , par Zhao *et al.* [193]. Cette phase, métastable, possède une structure Zr trigonale, de groupe spatial P3m1. Son observation n'a pas été, à notre connaissance, reproduite à ce jour.

En ce qui concerne les transitions de phase solution solide  $\alpha(\text{Zr}) \leftrightarrow$  phases précipitées d'hydrures, il est communément admis que la limite de solubilité de l'hydrogène dans le Zr  $\alpha$  présente une dépendance en température de type loi d'Arrhenius :

$$C_S = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (2.1)$$

avec  $A = cste$  et  $\Delta H$  l'écart entre enthalpies molaires partielles de dissolution de H dans la matrice Zr  $\alpha$  et dans l'hydrure [114, 193] (dans le cas Zircaloy-4, il a été estimé, à titre d'ordre de grandeur,  $A = 9.9 \cdot 10^4$  ppm et  $\Delta H = 8250 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  [81]).

A la suite de cet exposé de l'état actuel des connaissances sur le système Zr-H du point de vue thermodynamique, viennent les aspects cinétiques.

### 2.3.2. Cinétique des transitions de phase

D'un point de vue cinétique, l'un des aspects importants de la transition solution solide  $\alpha(\text{Zr}) \leftrightarrow$  phases précipitées d'hydrures précitée est l'hystérésis, représenté sur la Figure 2.2, observé lors de la dissolution d'un échantillon d'hydrure (en augmentant la température) suivie d'une reprécipitation (en refroidissant le système). Bien que différents travaux [130, 131, 193] aient suggéré un retard de la germination des hydrures induit par la déformation élastique issue de la précipitation (cyclage à effet mémoire), ce retard à la reprécipitation reste une zone d'ombre à éclaircir.

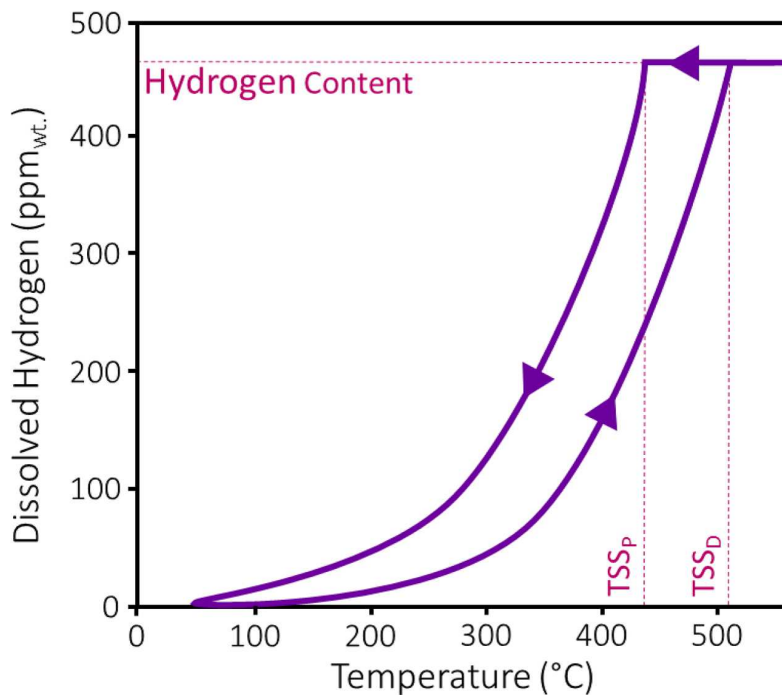


FIGURE 2.2. – Evolution de la concentration en hydrogène dissout en fonction de la température dans une gaine de Zircaloy-4 [20, 190].

Plus précisément, les données bibliographiques restent controversées quant au mécanisme exact de formation de chacune des phases d'hydrure  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\gamma$  et  $\zeta$ . Certains auteurs ont suggéré que la phase  $\gamma$  se formait à partir de la solution solide  $\alpha$  via le passage par une phase métastable intermédiaire, cette dernière étant transformée en  $\gamma$  par un mécanisme de dislocation [27]. *A contrario*, d'autres sources [138, 139, 151, 160, 193] décrètent que ce sont les hydrures  $\delta$  qui précipitent



les premiers, ces derniers pouvant se transformer en hydrures  $\gamma$  par redissolution partielle ou diffusion. Citons également l'hypothèse de Zhao [193], selon laquelle la phase  $\zeta$  se formerait en premier à partir de la solution solide, avant de se transformer en hydrure  $\gamma$  dans le cas d'une trempe, et en hydrure  $\delta$  dans le cas d'un refroidissement lent.

La phase  $\epsilon$ , quant à elle, serait le produit d'une transformation pseudo-martensitique de la phase  $\delta$  [104, 121, 184, 193].

Après avoir résumé les principales problématiques cinétiques relatives au système Zr-H, nous allons à présent nous pencher sur le phénomène, visible à l'échelle granulaire, de la réorientation des hydrures sous l'effet d'une contrainte mécanique.

### 2.3.3. Phénomènes de réorientation des hydrures

L'importance de l'effet de réorientation des hydrures lors d'un cycle thermique sous contrainte en termes d'enjeu de sûreté nucléaire a été souligné au chapitre 1.

Initialement en position circonférentielle dans un matériau de Zr tubulaire de type gaine enveloppant le combustible, les hydrures soumis à une contrainte de traction vont se réorienter perpendiculairement à cette dernière [11, 31, 73, 82, 193] : cf. Figure 2.3 représentant une telle évolution pour les phases  $\gamma$ .

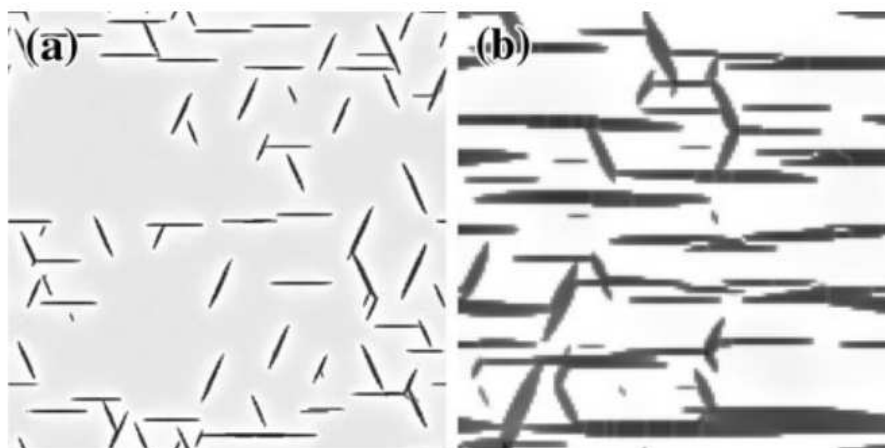


FIGURE 2.3. – Evolution d'un échantillon d'hydrure  $\gamma$  sous contrainte [114] : (a) état initial le long du plan basal de la matrice Zr, (b) après application de la contrainte.

Cette réorientation sous l'effet d'une contrainte serait causée, d'après Zhao [193], soit par l'interaction entre la contraction volumique de la matrice provoquée par la précipitation des hydrures et la contrainte appliquée [26], soit par l'interaction entre la contrainte appliquée et la diffusion des atomes d'hydrogène.

## 2.4. Définition des données à simuler

Les paragraphes 2.1.1 à 2.3.3 ont été l'occasion de souligner l'abondance de la littérature portant sur l'hydruration du zirconium, depuis les années 1960 jusqu'à nos jours, mais aussi ses contradictions et zones d'ombre, en ce qui concerne notamment :

- au point de vue expérimental, la caractérisation l'ordre chimique du sous-réseau interstitiel hydrogène-lacune (§2.2.2)
- au point de vue thermodynamique, la potentielle métastabilité des phases  $\gamma$ , l'ordre chimique interstitiel des phases  $\delta$ , les conditions d'existence de la phase  $\zeta$  (§2.3.1),
- au point de vue cinétique, les mécanismes de formation des différentes phases (§2.3.2).

Le travail de modélisation prend ainsi une importance capitale pour le système Zr-H, de façon à apporter des réponses aux interrogations susmentionnées<sup>1</sup>.

Il convient à présent de définir les données que l'on souhaite modéliser pour pouvoir répondre à la problématique de thèse exposée au §1.4, sur la base des données bibliographiques exposées dans les §2.1.1 à 2.3.3.

En premier lieu, la description des différentes phases d'hydrures du §2.3.1 postule, en omettant le cas particulier de la phase métastable  $\zeta$ , que les hydrures de zirconium apparaissent tous sous la forme d'un réseau-cage de zirconium de symétrie cubique faces centrées ou tétragonale faces centrées, avec les atomes d'hydrogène situés en position interstitielle tétraédrique. Par conséquent, nous utiliserons pour nos modélisations des réseaux CFC, à paramètre de maille fixé dans un premier temps, sur lesquels nous introduirons ensuite une contrainte isotrope (effet d'une variation du paramètre de maille) ou axiale (effet d'une contraction/dilatation du réseau suivant un axe ( $Oz$ ), représentant le cas TFC).

En termes de notation, nous employerons la convention  $ZrH_c\Box_{2-c}$  pour désigner une phase d'hydrure possédant un réseau-cage de zirconium CFC ou TFC, avec son sous-réseau interstitiel tétraédrique occupé par des atomes d'hydrogène H et des lacunes atomiques  $\Box$ , avec  $c$  le ratio H/Zr compris dans l'intervalle de valeurs  $[0.0; 2.0]$ .

La géométrie (CFC ou TFC) du réseau-cage de zirconium étant fixée, tous les phénomènes d'ordre/désordre considérés vont porter sur le sous-réseau interstitiel tétraédrique (cf. Tableau 2.2 pour une illustration des phénomènes d'ordre chimique interstitiel). Le modèle énergétique que nous allons construire dans la perspective de simulations thermostatiques aura ainsi pour but de caractériser l'ordre chimique hydrogène H / lacune  $\Box$  sur ce sous-réseau.

1. En l'occurrence, le travail de thèse va apporter des réponses au premier point (caractérisation l'ordre chimique du sous-réseau interstitiel hydrogène-lacune) et au second point (stabilité des phases  $\gamma$  et  $\delta$ ). L'étude des conditions d'existence de la phase  $\zeta$ , et des mécanismes cinétiques de formation des différentes phases figure parmi les perspectives, et pourra être menée grâce aux outils informatiques développés durant la thèse.

En d'autres termes, ce modèle doit être apte, d'une part, à reproduire sur le sous-réseau interstitiel tétraédrique une tendance à l'ordre (par exemple, la répartition des atomes d'H suivant des plans alternés pour la phase  $\gamma$  [102, 110, 128, 166, 195]), au désordre (par exemple, la répartition aléatoire des atomes d'H et lacunes pour la phase  $\delta$  [151]) ou à la démixtion H/lacune (tendance à la ségrégation des atomes d'H), et d'autre part à comparer deux phases ordonnées de même concentration en hydrogène, mais d'ordre chimique interstitiel différent, en termes de stabilité relative (par exemple, comparer les énergies des phases  $D_{1.0}$  et  $A_{1.0}$  du Tableau 2.2). Ce dernier critère requiert une précision au centième d'eV.

Par ailleurs, notre modèle énergétique devra, malgré sa haute précision, être suffisamment rapide en temps de calcul pour pouvoir réaliser des simulations thermostatistiques.

Ce cahier des charges nous amène à présent à réaliser un état de l'art de la simulation numérique du système Zr-H, de façon à choisir le modèle énergétique le plus approprié.

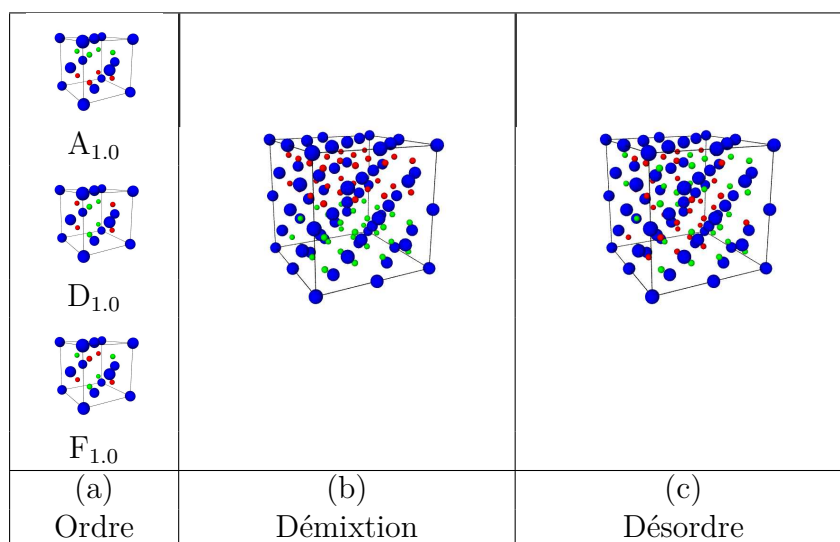


TABLE 2.2. – Phénomènes d'occupation H/ $\square$  sur le sous-réseau interstitiel tétraédrique (illustration pour  $c = 1.0$ ) : (a) exemple de mises en ordre possibles (mailles élémentaires) (b) exemple de démixtion (séparation de phase H/ $\square$  sur le sous-réseau interstitiel) (c) exemple de désordre interstitiel (occupation aléatoire H/ $\square$  sur le sous-réseau interstitiel). Code couleur : bleu pour Zr, vert pour H, rouge pour lacune atomique  $\square$ .

### 3. État de l'art de la simulation numérique du système Zr-H et choix d'un modèle énergétique

*Le précédent chapitre ayant conclu à la nécessité de disposer d'un modèle énergétique atomistique à la fois précis au centième d'électron-volt (pour la caractérisation de l'ordre chimique interstitiel H - lacune), et peu coûteux numériquement (pour pouvoir étudier le comportement du système en température à l'aide d'approches thermostatiques), nous réalisons ici un état de l'art de la modélisation numérique du système Zr-H, afin de choisir le modèle énergétique le plus approprié. Après avoir présenté deux méthodes atomistiques usuellement employées pour les études énergétiques à OK (approches issues de la Density Functional Theory, et approches paramétrisées en liaisons fortes), nous exposons les principales méthodes semi-empiriques (méthodes semi-classiques peu coûteuses numériquement, et développées à partir des deux approches précédentes) utilisées pour l'implémentation d'approches thermostatiques en température. Parmi ces méthodes semi-empiriques, nous retiendrons celle qui nous apparaît comme la plus adéquate pour le système Zr-H, au vu de ses qualités intrinsèques et des outils numériques à notre disposition : la Méthode des Perturbations Généralisée (GPM) basée sur une représentation de l'état de désordre interstitiel dans l'Approximation du Potentiel Cohérent en Liaisons Fortes (TB-CPA). La mise en œuvre de cette approche dite TB-CPA-GPM, dans laquelle on exprime l'énergie d'ordre (petite partie de l'énergie dépendant de la répartition des espèces chimiques sur le réseau) en tant que perturbation de l'état désordonné de référence (en l'occurrence, désordre H/lacune sur le sous-réseau interstitiel tétraédrique), via un développement en série d'interactions interatomiques à N-corps (en l'occurrence, paires H-H, triplets H-H-H, etc), sera notamment l'occasion de vérifier la validité de l'approximation dite Tight-Binding Ising Model (TBIM, qui consiste à tronquer le développement perturbatif aux interactions de paires).*

---

## Sommaire

3.1	Approches mésoscopiques	38
3.1.1	Méthodes de type éléments finis	38
3.1.2	Méthodes de type champ de phase	38

3.2	Approches atomistiques : cadre général . . . . .	39
3.3	Approches atomistiques : rappels de thermostatistique . . . . .	39
3.3.1	Des échelles microscopique et atomistique à l'échelle macroscopique . . . . .	39
3.3.2	La Dynamique Moléculaire . . . . .	40
3.3.3	Les méthodes Monte-Carlo . . . . .	40
3.4	Approches atomistiques : modèles énergétiques à l'échelle atomique . . . . .	41
3.4.1	Approches DFT à 0K . . . . .	43
3.4.1.1	Aspects théoriques . . . . .	43
3.4.1.2	Etat de l'art des approches DFT pour le système Zr-H . . . . .	44
3.4.2	Approches liaisons fortes à 0K . . . . .	45
3.4.2.1	Fondements théoriques . . . . .	45
3.4.2.2	Méthodes TB pour les corps purs et alliages ordonnés : calculs dans l'espace direct et réciproque . . . . .	49
3.4.2.2.1	Méthodes d'espace réciproque : discrétisation de la 1ère ZB, puis inversion ou diagonalisation . . . . .	50
3.4.2.2.2	Méthodes d'espace direct : développement en fraction continue . . . . .	51
3.4.2.3	Méthodes TB pour les alliages désordonnés : l'approximation CPA . . . . .	53
3.4.2.3.1	Alliages substitutionnels de type $A_cB_{1-c}$ . . . . .	54
3.4.2.3.2	Alliages interstitiels de type $ZrH_c\square_{2-c}$ avec désordre interstitiel . . . . .	55
3.4.2.4	Etat de l'art des approches liaisons fortes pour les hydrures métalliques interstitiels . . . . .	57
3.4.3	Approches semi-empiriques pour les modélisations thermostatistiques à $T > 0K$ . . . . .	57
3.4.3.1	<i>Second Moment Approximation</i> (SMA) . . . . .	58
3.4.3.2	<i>Embedded-Atom Method</i> (EAM) . . . . .	59
3.4.3.3	Méthode des <i>Cluster Expansions</i> (CE) : dérivation des interactions multiatomiques par ajustement ou calcul perturbatif . . . . .	60
3.4.3.3.1	Dérivation des Clusters par ajustement : méthodes DFT-CE et TB-inverse . . . . .	61
3.4.3.3.2	Dérivation des Clusters par calcul perturbatif sur l'état désordonné : méthodes KKR-CPA-GPM et TB-CPA-GPM . . . . .	62
3.5	Choix et stratégie de développement d'un modèle énergétique atomistique : le modèle d'Ising effectif dérivé des liaisons fortes ( <i>Tight-Binding Ising Model</i> TBIM) . . . . .	66
3.5.1	Motivations du choix du TBIM . . . . .	66

---

3.5.2	Stratégie de développement du TBIM . . . . .	68
-------	--	----

---

- Deux types d'approches sont usuellement utilisées en physique des matériaux :
- les approches mésoscopiques, consistant à modéliser le matériau à l'échelle milli- voire micro-métrique.
  - les approches atomistiques, consistant à modéliser le système à l'échelle nano-métrique.

### 3.1. Approches mésoscopiques

On en distingue deux principales : les méthodes de type éléments finis et les méthodes de type champ de phase. Bien que nous n'y ferons pas appel dans le cadre de cette thèse, nous en faisons ici un bref descriptif à titre informatif.

#### 3.1.1. Méthodes de type éléments finis

Les méthodes de type éléments finis se basent sur la résolution numérique itérative d'équations aux dérivées partielles, *via* un processus de discrétisation, pour en déduire le comportement dynamique du système à l'étude.

Dans le cas du système Zr-H, ce type de méthode a été utilisée pour modéliser les processus de réorientation et de DHC décrits au §1.3. L'un des objectifs était d'intégrer des modèles cinétiques [60, 87, 88, 133] mettant en relation le flux d'atomes d'hydrogène avec la concentration d'hydrogène en solution solide [112], et proposant des expressions analytiques pour la vitesse de fissuration. Ces modèles cinétiques s'avèrent néanmoins insuffisants quant à la simulation de la nucléation, de l'évolution et de la morphologie des hydrures [7] conduisant à la fissuration : il est donc nécessaire de faire appel à des modèles prenant en compte à la fois les aspects cinétiques et thermodynamiques.

#### 3.1.2. Méthodes de type champ de phase

Les méthodes de type champ de phase consistent à modéliser l'évolution structurale et chimique du système sur un domaine spatial local à l'aide de variables de champ (souvent assimilées à des paramètres d'ordre), continues aux zones interfaciales et gouvernées par l'équation de diffusion non-linéaire de Cahn-Hilliard (éq. 3.1) traduisant l'évolution temporelle, et l'équation de relaxation de Ginzburg-Landau (éq. 3.2), représentant l'évolution spatiale.

Dans le cas d'un modèle de champ de phase bidimensionnel pour la précipitation des hydrures  $\gamma$  [148], ces équations prennent la forme ci-après, dans lesquelles  $\eta_p$  représente le paramètre d'ordre pour chacune des 3 orientations possibles de l'hydrure,  $C$  est la concentration en hydrogène,  $F$  l'énergie libre,  $L_p$  le coefficient de relaxation structurale et  $M$  le coefficient de mobilité diffusionnelle [7] :

$$\frac{\partial \eta_p}{\partial t} = -L_p \frac{\partial F}{\partial \eta_p} + \text{noise} \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = M \nabla^2 \frac{\partial F}{\partial C} + \text{noise} \quad (3.2)$$

Le couplage de ces équations permet de minimiser l'énergie libre du système, et d'en déduire ainsi son évolution en termes d'ordre et de composition chimique.

Quoique bien adaptées à l'étude des phénomènes de réorientation des hydrures [33, 61, 114, 165], les méthodes de type champ de phase restent insuffisantes dans le cas du système Zr-H, et ce pour deux raisons majeures. Tout d'abord, pour pouvoir utiliser ces modèles nous avons besoin de grandeurs énergétiques telles que les énergies d'interface, qui ne sont pas disponibles dans la littérature actuelle et pour lesquelles on doit postuler des valeurs. Deuxièmement, l'usage de ces modèles nécessite une bonne connaissance préalable du processus à l'étude et des moteurs de la transformation de phase, ce qui n'est *a priori* pas le cas pour le système ZrH, comme en attestent les nombreuses contradictions relevées du point de vue thermodynamique et cinétique (cf. §2.3.1 et 2.3.2).

## 3.2. Approches atomistiques : cadre général

Dans notre étude, nous allons faire appel à des approches atomistiques, basées sur une description du système Zr-H à l'échelle atomique. Il convient alors de choisir :

- une méthode thermostatistique, qui, partant d'un modèle décrivant l'énergie du système atomique à 0K, étudiera l'influence de la température sur le modèle, et établira le lien avec les grandeurs macroscopiques ;
- un modèle énergétique atomistique, qui représentera l'énergie du système atomique à 0K, et servira à l'implémentation de la méthode thermostatistique.

## 3.3. Approches atomistiques : rappels de thermostatistique

### 3.3.1. Des échelles microscopique et atomistique à l'échelle macroscopique

La thermostatistique fait le lien entre grandeurs thermodynamiques macroscopiques (volume, température, pression, nombre de particules, potentiel chimique...) et l'échelle microscopique du système, régie par la mécanique quan-



tique et pouvant être représentée par un espace de phases à  $6N$  dimensions ( $N \approx 10^{23}$  pour un système macroscopique) dont chaque point correspond à un état différent du système.

Pour relier ces deux échelles, la thermostatistique part de notions microscopiques, et développe des méthodes numériques pour parvenir à la valeur moyenne des grandeurs macroscopiques. On retiendra en particulier deux grandes classes de méthodes numériques, correspondant chacune à deux approches différentes de la moyenne :

- la Dynamique Moléculaire, qui est une approche déterministe basée sur les moyennes temporelles,
- les méthodes Monte-Carlo, qui sont des approches probabilistes basées sur les moyennes configurationnelles.

L'équivalence entre les approches de Dynamique Moléculaire (moyennes temporelles) et Monte-Carlo (moyennes spatiales) est conditionnée par l'hypothèse d'ergodicité.

### 3.3.2. La Dynamique Moléculaire

La Dynamique Moléculaire (DM) simule l'évolution temporelle naturelle d'un système à  $N$ -corps pour en extraire des moyennes temporelles de grandeurs physiques (pression, volume, contrainte...), dont la validité est conditionnée par une durée de simulation suffisamment longue. On procède à une exploration de l'espace des phases autour de la configuration initiale en résolvant l'équation du principe fondamental de la Dynamique de Newton pour chacune des particules considérées (le plus souvent à l'aide d'un algorithme de type vitesse Verlet [181]), les forces étant extraites des dérivées numériques de l'énergie potentielle. On obtient au final les trajectoires de chacun des atomes constitutifs de l'échantillon considéré, ce qui permet de déduire des moyennes temporelles.

### 3.3.3. Les méthodes Monte-Carlo

Les méthodes Monte-Carlo (MC), quant à elles, calculent les moyennes à partir d'un échantillonnage des micro-états possibles, via des séries de tirages aléatoires. Partant d'une configuration initiale, on génère une chaîne de configurations, dite chaîne de Markov, basée sur le principe d'une marche aléatoire : chaque pas de cette marche, indépendant de celui qui le précède, teste une nouvelle configuration par l'introduction d'un événement en rapport avec le phénomène que l'on souhaite modéliser (par exemple, si on modélise une relaxation, on introduit un déplacement atomique).

Dans la pratique, la chaîne de Markov sera générée ici par un algorithme de Metropolis. Ce dernier peut prendre différentes formes, selon l'ensemble de Gibbs (ensemble de tous les états microscopiques d'un système compatibles avec les contraintes thermodynamiques qui lui sont imposées) dans lequel on travaille.

On donnera ici le cas des ensembles canoniques (nombre de particules fixé) et grand-canonique (potentiel chimique fixé) :

- **Ensemble Canonique** : À chaque pas de la simulation et de façon aléatoire, on propose un déplacement d'atome. On note alors  $i$  la configuration initiale,  $j$  la configuration testée,  $\rho_i$  et  $\rho_j$  les probabilités respectives pour le système de se trouver dans l'état  $i$  et  $j$ ,  $\Delta U = E_j - E_i$  la différence d'énergie entre la configuration testée et la configuration initiale. Si  $\Delta U < 0$ , la nouvelle configuration est toujours acceptée ; dans le cas contraire, elle est acceptée avec la probabilité  $\rho_j/\rho_i = e^{-\Delta U/k_B T}$  : on tire alors un réel aléatoire  $\eta \in [0; 1]$ , la nouvelle configuration est acceptée si  $\eta < \rho_j/\rho_i$  et refusée sinon.
- **Ensemble Grand-Canonique** : On modifie l'algorithme précédent en proposant, à chaque pas de la simulation et de façon aléatoire, un déplacement d'atome (comme dans le cas canonique), ou bien la création d'un atome / destruction d'un atome. Soit une proposition de passage d'un état  $i$  à  $N$  particules à un état  $j$  à  $N \pm 1$  particules, correspondant à une variation  $\Delta U = E_j - E_i$ . La probabilité de création d'une particule vaut :

$$P_{ij} = \frac{V}{\Lambda^3(N+1)} e^{-\beta(\Delta U + \mu)} \quad (3.3)$$

avec  $\Lambda$  la longueur d'onde thermique de de Broglie de la particule considérée, donnée par  $\Lambda = h/\sqrt{2\pi k_B T m}$ . De même, la probabilité de détruire une particule existante vaut :

$$P_{ij} = \frac{\Lambda^3 N}{V} e^{-\beta(\Delta U - \mu)} \quad (3.4)$$

Notre objectif étant de réaliser l'exploration thermostatique du diagramme de phase du système Zr-H, nous privilégierons une approche de type Monte-Carlo, plus globale que la Dynamique Moléculaire qui ne permet d'accéder que partiellement à l'espace des phases, en se limitant à la zone autour de la configuration initiale à température donnée.

On notera que les deux classes de méthodes (DM et MC) nécessitent de disposer d'un modèle de calcul de l'énergie interne du système atomique considéré : le §3.4 propose ainsi un aperçu des différents modèles atomistiques les plus couramment employés.

### 3.4. Approches atomistiques : modèles énergétiques à l'échelle atomique

La description d'un système à l'échelle atomique requiert la connaissance de sa structure électronique, ce qui nécessite de résoudre l'équation de Schrödinger

[59] :

$$E|\phi\rangle = H|\phi\rangle \quad (3.5)$$

avec  $|\phi\rangle$  l'état du système représenté par la fonction d'onde  $\phi$ ,  $E$  l'énergie interne et  $H$  l'Hamiltonien total du système.

Ce dernier peut se décomposer sous la forme suivante [59] :

$$H = \underbrace{\sum_i \frac{p_i^2}{2m_e}}_{T_e} + \underbrace{\sum_I \frac{p_I^2}{2m_I}}_{T_n} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}}_{V_{ee}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|}}_{V_{nn}} + \underbrace{\sum_{i,I} \frac{-Z_I e^2}{|r_i - R_I|}}_{V_{en}} \quad (3.6)$$

avec  $T_e$  le terme d'énergie cinétique des électrons,  $T_n$  le terme d'énergie cinétique des noyaux,  $V_{ee}$  le terme d'interaction électrons-électrons,  $V_{nn}$  le terme d'interaction noyaux-noyaux, et  $V_{en}$  le terme d'interaction électrons-noyaux, les trois derniers termes étant de forme coulombienne.

L'équation (3.5), avec son Hamiltonien  $H$  décrit par l'expression (3.6), ne peut être résolue de façon exacte pour les système possédant un nombre de particules strictement supérieur à 2 : la résolution exacte impose donc d'effectuer des approximations.

La première d'entre elles, dite de Born-Oppenheimer ou adiabatique, consiste à découpler les mouvements des noyaux de ceux des électrons. Cette approximation, qui revient à décomposer la fonction d'onde totale en un produit d'une fonction d'onde électronique par une fonction d'onde nucléaire suivant l'égalité  $|\psi\rangle = |\phi_e\rangle \otimes |\phi_n\rangle$ , se justifie par le caractère négligeable de la masse des électrons vis-à-vis de celle des noyaux [59]. Les noyaux seront ainsi supposés fixes, se qui correspond formellement à poser  $T_n = 0$  dans l'expression (3.6).

Cette hypothèse induit alors une valeur constante pour le terme d'interaction noyaux-noyaux  $V_{nn}$  : nous pouvons alors choisir de fixer ce dernier à 0.

Suite à ces deux hypothèses simplificatrices, l'expression de l'Hamiltonien (3.6) se réduit alors à :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{en} \quad (3.7)$$

Pour résoudre l'équation (3.5) implémentée par l'Hamiltonien simplifié (3.7), plusieurs méthodes sont possibles à OK.

Nous allons présenter ici :

- les approches issues de la *Density Functional Theory* (§3.4.1), basées sur une formulation non-paramétrisée, mais approchée de l'Hamiltonien (3.7),
- les approches Liaisons Fortes (§3.4.2), basées sur une paramétrisation de l'Hamiltonien (3.7).

Bien que fournissant une connaissance précise de la structure électronique, ces

deux classes de méthodes restent très coûteuses numériquement pour implémenter des codes de calcul thermostatistiques à  $T > 0K$ .

Pour les approches thermostatistiques en température, on leur préfère généralement des approches dites semi-empiriques (§3.4.3), basées sur une description classique du système dans laquelle le noyau et son cortège électronique ne forment qu'une particule. Ces méthodes, qui visualisent le système comme un ensemble de particules classiques et fournissent des expressions analytiques pour l'énergies, ont l'avantage d'être rapide en temps de calcul. Afin de ne pas perdre la connaissance de la structure électronique, de tels potentiels semi-classiques sont construits à partir de données et/ou et du formalisme issus de la *Density Functional Theory* ou des Liaisons Fortes.

### 3.4.1. Approches DFT à 0K

#### 3.4.1.1. Aspects théoriques

L'équation de Schrödinger (3.5) implémentée à partir de l'Hamiltonien simplifié (3.7) reste un problème à N-corps insoluble, du fait que les électrons interagissent entre eux : la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (*Density Functional Theory* DFT) va nous permettre de le résoudre de façon approximative.

On commence par réaliser une approximation de type champ moyen, en considérant le système d'électron comme s'il était composé d'électrons isolés, plongés dans un potentiel extérieur moyen généré par les autres électrons. Mathématiquement, cela revient à poser dans l'équation (3.7) :

$$V_{en} = \sum_i V_{ext}(r_i) \quad (3.8)$$

Nous allons à présent faire appel aux deux théorèmes d'Hohenberg et Kohn [77] :

— **Théorème 1** : pour une densité électronique  $\rho(r)$  donnée, il existe un potentiel unique  $V_{ext}(r)$  tel que  $\rho(r)$  est la densité de l'état fondamental.

Corollairement, l'énergie totale s'exprime comme une fonctionnelle unique de la densité :  $E = F[\rho(r)]$ .

— **Théorème 2** : La densité  $\rho_0$  de l'état fondamental de  $V_{ext}(r)$  minimise la fonctionnelle  $E = F[\rho(r)]$ .

L'énergie, fonctionnelle de la densité, va alors se décomposer comme suit [59] :

$$E[\rho(r)] = \underbrace{T_e[\rho(r)]}_{\text{terme cinétique}} + \underbrace{E_{ee}[\rho(r)]}_{\text{terme d'interaction électron-électron}} + \underbrace{\int \rho(r)V_{ext}(r)d^3r}_{\text{terme d'interaction avec un champ extérieur}} \quad (3.9)$$

En faisant appel au théorème de Kohn et Sham [92], on peut alors considérer un système fictif S de particules sans interaction, ayant la même densité que le

système réel et dont la fonction d'onde fictive  $\psi_S(r_1, \dots, r_2)$  s'écrit comme un déterminant de Slater de fonctions d'onde monoélectroniques  $\phi_i$ .

L'énergie du système réel peut alors se réécrire en fonction du terme cinétique fictif  $T_S[\rho]$  (calculable puisque les particules sont supposées sans interactions), de l'énergie de Hartree  $E_H[\rho] = \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r'$  exprimant l'interaction coulombienne classique entre deux charges électroniques, et de l'énergie d'échange corrélation  $E_{xc}[\rho]$  (contenant les parties de corrélation manquantes dans  $T_S[\rho]$  et  $E_H[\rho]$  et toute l'énergie d'échange) :

$$E[\rho(r)] = T_S[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext}d^3r + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (3.10)$$

En pratique, l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho]$  n'est pas connue : son calcul nécessite une approximation, le plus souvent la Localized Gradient Approximation (LDA, qui fait l'hypothèse d'une densité électronique  $\rho$  localement homogène) ou la Generalized Gradient Approximation (GGA, permettant de prendre en compte les variations locales de la densité électronique en introduisant un gradient  $\nabla\rho$ ).

Une fois  $E_{xc}[\rho]$  fixée, en posant  $V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta[\rho]}$  (potentiel d'échange-corrélation) et  $V_H = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r'$  (potentiel de Hartree), on peut procéder à la résolution des équations de Kohn-Sham ci-après (équations de Schrödinger pour tous les électrons du système fictif, en notant  $\phi_i$  les fonctions d'onde monoélectroniques) via un cycle auto-cohérent [59] :

$$[T_S + V_{ext} + V_H + V_{xc}]\phi_i(r) = \epsilon_i\phi_i(r) \quad (3.11)$$

L'application de la méthode auto-cohérente permet alors de déduire la densité électronique  $\rho$ , ainsi que les niveaux d'énergie  $\epsilon_i$  du système fictif qui permettent à leur tour de déduire l'énergie du système réel via l'introduction d'un terme correctif :

$$E = \sum_i \epsilon_i - \int \rho(r) \left( V_{xc}(r) + \frac{V_H(r)}{2} \right) d^3r \quad (3.12)$$

En pratique, un grand nombre de logiciels prédéveloppés (tels que VASP [95–98], WIEN2k [22], etc) permettent d'employer les méthodes issues de la DFT pour le système atomique que l'on considère.

### 3.4.1.2. Etat de l'art des approches DFT pour le système Zr-H

Un grand nombre d'approches issues de la *Density Functional Theory* ont été appliquées au système Zr-H, notamment concernant l'étude :

- de la structure électronique, de la stabilité des phases et des propriétés thermodynamiques du *bulk* [23, 30, 52, 78, 124, 169, 185, 192, 194];
- des propriétés entropiques [108, 109];
- des défauts de la matrice cristalline [35, 53].

### 3.4.2. Approches liaisons fortes à 0K

#### 3.4.2.1. Fondements théoriques

A la différence de leurs homologues DFT, les approches liaisons fortes vont se baser sur une paramétrisation de l'Hamiltonien, représenté dans la base des orbitales atomiques en séparant termes diagonaux, correspondant aux niveaux d'énergie des orbitales, et non-diagonaux, appelés intégrales de saut et représentant la délocalisation électronique entre deux orbitales situées sur des sites atomiques voisins.

Pour les approches liaisons fortes appliquées à des solides pour lesquels les corrélations électron-électron sont indispensables à la description de leurs propriétés physiques (alliages magnétiques, combustible  $\text{UO}_2$  ...), le terme  $V_{ee}$  de l'Hamiltonien (3.7) est exprimé en fonction d'intégrales coulombiennes paramétrisées et d'opérateurs densité de spin : on parle alors de modèle d'Hubbard [79, 143, 172].

Toutefois, ce terme d'interactions électrons-électrons  $V_{ee}$  est le plus souvent négligé dans le cas des alliages et hydrures de métaux de transition non-magnétiques.

En posant  $V_{ee} = 0$ , l'Hamiltonien (3.7) se réduit alors à :

$$H = T_e + V_{en} \quad (3.13)$$

On définit le terme d'interaction électron-noyau  $V_{en}$  comme le potentiel de réseau, autrement dit la somme des potentiels atomiques  $U_n$  centrés sur les sites atomiques  $\vec{R}_n$  du réseau :

$$V_{en} = \sum_n U_n(\vec{r}) = \sum_n U_n(\vec{r} - \vec{R}_n) \quad (3.14)$$

On se place à présent dans la base des orbitales atomiques  $\{|i, \lambda_u\rangle\}$ , supposée orthonormée complète, où  $i$  désigne l'indice de site atomique,  $\lambda$  l'indice d'orbitale ( $s$ ,  $p$  ou  $d$  pour les métaux de transition), et  $u$  l'indice d'espèce chimique (en l'occurrence,  $u = \text{Zr}$  ou  $\text{H}$  dans le cas du système  $\text{Zr-H}$ ).

Dans cette base, chaque élément de matrice de l'Hamiltonien est donné par l'expression ci-après :

$$H_{ij}^{\lambda_u \mu_v} = \langle i, \lambda_u | H | j, \mu_v \rangle = \langle i, \lambda_u | T_e + \sum_n U_n | j, \mu_v \rangle \quad (3.15)$$

On peut alors procéder à la décomposition suivante :

$$H_{ij}^{\lambda_u \mu_v} = \underbrace{\langle i, \lambda_u | T_e + U_j | j, \mu_v \rangle}_A + \underbrace{\langle i, \lambda_u | \sum_{\substack{n \\ n \neq j}} U_n | j, \mu_v \rangle}_B \quad (3.16)$$

- Le terme  $A$  peut être calculé en considérant l'énergie  $\theta^{\mu_v}$  de l'orbitale  $\mu$  d'un atome de type  $v$  isolé dans l'espace, vérifiant l'équation de Schrödinger  $(T_e + U_j)|j, \mu_v\rangle = \theta^{\mu_v}|j, \mu_v\rangle$ , ce qui donne, en notant  $\delta_{\alpha\beta}$  le  $\delta$  de Kronecker :

$$A = \theta^{\mu_v} \cdot \delta_{ij} \cdot \delta_{\lambda\mu} \cdot \delta_{uv} \quad (3.17)$$

- Le sens physique du terme  $B$  dépend du cas considéré :
  - Si  $i = j$ , on peut avoir également  $\lambda = \mu$  et  $v = u$  : le terme  $B$  s'identifie alors au décalage de niveau atomique lié au passage de l'atome isolé (d'énergie  $\theta^{\mu_v}$ ) à un solide, il est appelé intégrale de dérive et se note  $B = \alpha_i^{\lambda_u}$ . Dans le cas contraire ( $\lambda \neq \mu$ ), alors  $B = 0$  par orthogonalité.
  - Si  $i \neq j$ ,  $B$  correspond alors à l'intégrale de recouvrement entre l'orbitale  $\lambda_u$  au site atomique  $i$  et l'orbitale  $\mu_v$  au site atomique  $j$ . Ce terme correspond alors à la somme de deux types d'intégrales :

$$B = \underbrace{\langle i, \lambda_u | U_i | j, \mu_v \rangle}_{\text{intégrale à 2 centres}} + \sum_{\substack{n \\ n \neq j, n \neq i}} \underbrace{\langle i, \lambda_u | U_n | j, \mu_v \rangle}_{\text{intégrale à 3 centres}} \quad (3.18)$$

En pratique, les intégrales à 3 centres seront négligées, car chaque facteur n'est important qu'au voisinage du réseau auquel il se rapporte [59, 129]. On conservera ainsi uniquement l'intégrale à 2 centres, quantifiant la délocalisation électronique entre l'orbitale  $\lambda_u$  au site atomique  $i$  et l'orbitale  $\mu_v$  au site atomique  $j$  : ce terme, appelé intégrale de saut, sera noté  $\beta_{ij}^{\lambda_u \mu_v}$ .

L'expression (3.16) peut alors se réécrire sous la forme :

$$H_{ij}^{\lambda_u \mu_v} = (\theta^{\lambda_u} + \alpha_i^{\lambda_u}) \cdot \delta_{ij} \cdot \delta_{\lambda\mu} \cdot \delta_{uv} + (1 - \delta_{ij}) \cdot \beta_{ij}^{\lambda_u \mu_v} \quad (3.19)$$

En introduisant les facteurs d'occupation de site  $p_i^u$  (nombre d'occupation atomique, égal à 1 si le site  $i$  est occupé par un atome de type  $u$ , et à 0 dans le cas contraire), on peut alors écrire, dans la base des orbitales atomiques, l'expression de l'Hamiltonien dit de Liaisons Fortes :

$$H = \sum_i \sum_u \sum_{\lambda_u} p_i^u |i, \lambda_u\rangle (\theta^{\lambda_u} + \alpha_i^{\lambda_u}) \langle i, \lambda_u| + \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \sum_{u,v} \sum_{\lambda_u, \lambda_v} p_i^u p_j^v |i, \lambda_u\rangle \beta_{ij}^{\lambda_u \mu_v} \langle j, \mu_v| \quad (3.20)$$

avec  $\theta^{\lambda_u}$  l'énergie de l'orbitale  $\lambda$  d'un atome de type  $u$  isolé dans le vide,  $\alpha_i^{\lambda_u}$

l'intégrale de dérive représentant le décalage du niveau atomique lié au passage de l'atome isolé à l'atome localisé au site  $i$  du solide,  $\beta_{ij}^{\lambda_u\mu_v}$  l'intégrale de saut entre l'orbitale  $\lambda_u$  au site atomique  $i$  et l'orbitale  $\mu_v$  au site atomique  $j$ .

En notant  $\epsilon_i^{\lambda_u} = \theta^{\lambda_u} + \alpha_i^{\lambda_u}$  l'énergie de l'orbitale  $\lambda$  d'un atome de type  $u$  localisé sur le site  $i$  du solide, l'Hamiltonien (3.20) peut alors se réécrire sous la forme :

$$H = \sum_i \sum_u \sum_{\lambda_u} p_i^u |i, \lambda_u\rangle \epsilon_i^{\lambda_u} \langle i, \lambda_u| + \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \sum_{u,v} \sum_{\lambda_u, \lambda_v} p_i^u p_j^v |i, \lambda_u\rangle \beta_{ij}^{\lambda_u\mu_v} \langle j, \mu_v| \quad (3.21)$$

Les termes diagonaux  $\epsilon_i^{\lambda_u}$  de cet Hamiltonien correspondent ainsi au niveau d'énergie de l'orbitale  $\lambda$  d'un atome de type  $u$  localisé sur le site  $i$  du solide, et les termes non-diagonaux  $\beta_{ij}^{\lambda_u\mu_v}$ , l'intégrale de saut entre l'orbitale  $\lambda$  d'un atome de type  $u$  localisé sur le site atomique  $i$  et l'orbitale  $\mu$  d'un atome de type  $v$  localisée sur le site atomique  $j$ .

Du reste, on peut réduire le nombre de paramètres d'intégrales de saut  $\beta_{ij}^{\lambda_u\mu_v}$  par symétrie, en choisissant le système d'axes de telle sorte que deux voisins soient alignés dans la direction  $z$ . Toutes les interactions entre orbitales  $s$ ,  $p$ ,  $d$  pour un couple d'espèces chimiques  $(u, v)$  donné sont alors déductibles par rotation, à partir des dix paramètres d'intégrales de saut de Slater-Koster [156] (cf. Figure 3.1).

En pratique, les valeurs numériques et/ou forme analytique des paramètres de l'Hamiltonien TB sont généralement déduits par ajustement sur des données préalablement obtenues en DFT (cf. §3.4.1) telles que les structures de bande, quelquefois au moyen de logiciels préalablement développés (NRL-TB [122, 127], PythTB [39]), et le plus souvent *via* des codes "maison" (voir par exemple [59, 72, 144]). L'ajustement des paramètres peut également se réaliser sur des grandeurs macroscopiques, telles que la "courbe universelle" [140, 163].

Il convient par ailleurs de choisir la façon dont l'énergie totale du système sera décrite par l'Hamiltonien de liaisons fortes (3.21). Deux voies sont possibles :

- l'approche dite *Tight-Binding Total Energy* (TBTE, [40, 113]), dans laquelle des paramètres de l'Hamiltonien TB contiennent toute l'information sur l'énergie du système, à savoir la partie électronique et la partie répulsive.
- l'approche dans laquelle les paramètres de l'Hamiltonien TB décrivent uniquement la partie électronique de l'énergie (terme d'énergie de bande), l'énergie totale étant obtenue par addition d'un terme répulsif, typiquement une fonction d'interaction de paires répulsive [28, 67] :

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{band}} + E_{\text{rep}} \quad (3.22)$$

C'est la deuxième approche à laquelle nous ferons ici appel pour le système Zr-H, suivant la démarche d'A. Dufresne [59], dans laquelle :

- le terme répulsif  $E_{\text{rep}}$  sera représenté par un terme de type Born-Mayer [54,



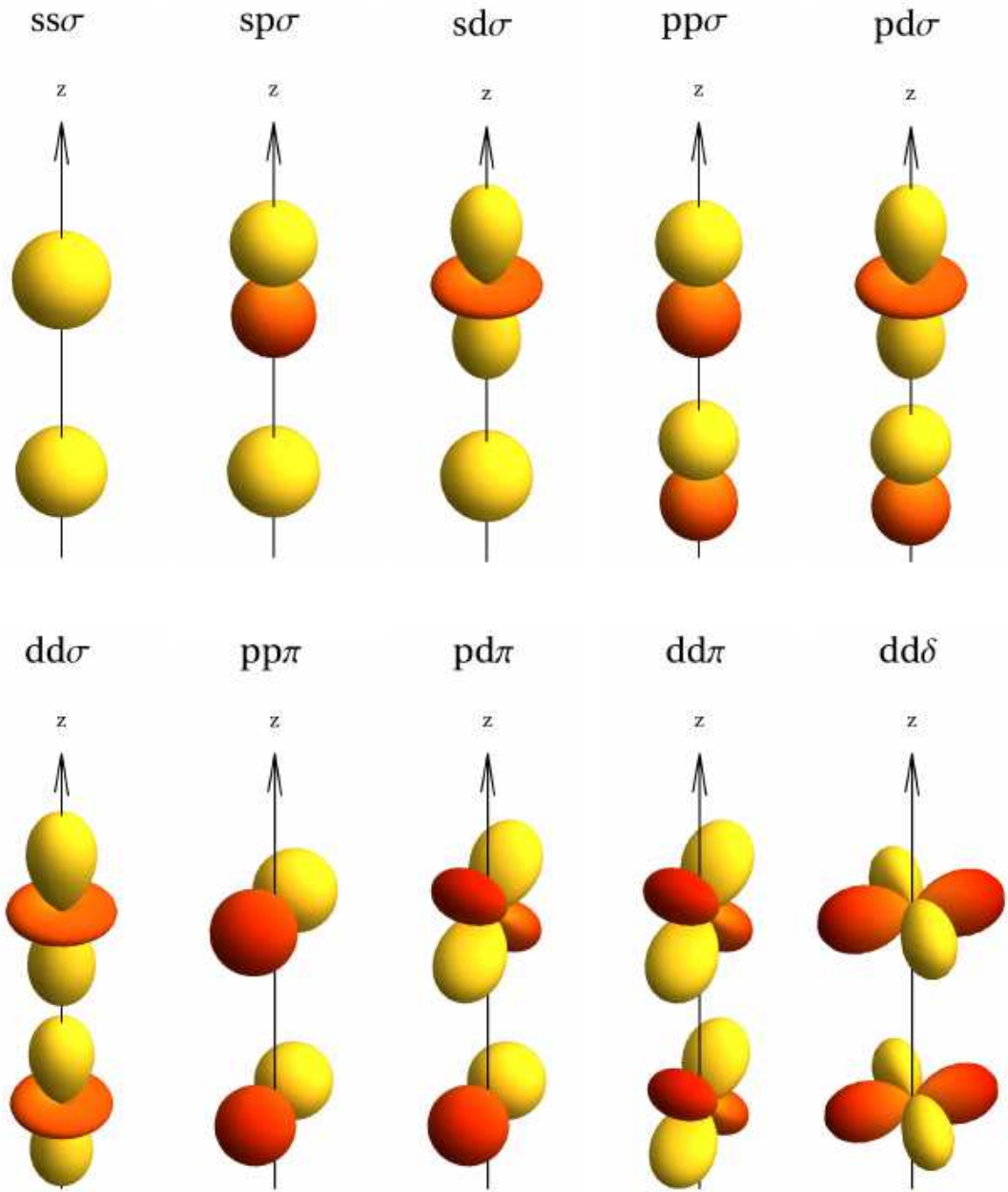


FIGURE 3.1. – Les 10 intégrales de saut de Slater-Koster, d'après [5].

59], dépendant de la concentration en hydrogène présente dans l'hydrure considéré, et des distances interatomiques Zr-Zr  $r_{ij}^{\text{Zr-Zr}}$  et Zr-H  $r_{ij}^{\text{Zr-H}}$  :

$$E_{\text{rep}} = \sum_{i \neq j} A \cdot e^{-p \left( \frac{r_{ij}^{\text{Zr-Zr}}}{r_0} - 1 \right)} + \sum_{i \neq j} A' \cdot e^{-p' \left( \frac{r_{ij}^{\text{Zr-H}}}{r_0} - 1 \right)} \quad (3.23)$$

- la dépendance en distance des paramètres TB relatifs à deux atomes interagissant sera matérialisée par une variation exponentielle des intégrales de saut [59] :

$$\beta_{ij}^{\lambda_u \mu_v}(r) = \beta_{ij}^{\lambda_u \mu_v}(r_0) \cdot e^{-q_{\lambda_u} \left( \frac{r}{r_0} - 1 \right)} \quad (3.24)$$

En partant du modèle en liaisons fortes ainsi constitué, nous allons pouvoir extraire, entre autres, deux quantités fondamentales :

- La densité d'états électroniques  $n(E)$  (en abrégé DOS pour *Density of States*), qui se définit comme le nombre d'états électroniques par unité d'énergie et permet de visualiser la structure électronique du système étudié (bandes, gaps, pics ...), ainsi que ses composantes locales  $n_{i\lambda}(E)$  sur les différentes orbitales (en abrégé LDOS pour *Local Density of States*), telles que :

$$n(E) = \sum_{i,\lambda} n_{i\lambda}(E) \quad (3.25)$$

- L'énergie de bande  $E_{\text{band}}$ , qui correspond à l'énergie électronique du système, obtenue en distribuant tous les électrons disponibles sur l'ensemble des états de plus basse énergie. Cette quantité est reliée à la DOS *via* la relation :

$$E_{\text{band}} = \int_{-\infty}^{E_F} E n(E) dE \quad (3.26)$$

où  $E_F$  désigne l'énergie du niveau de Fermi (énergie du dernier niveau occupé à 0K).

DOS et énergie de bande peuvent être calculées à partir de l'Hamiltonien (3.21) suivant différentes méthodes selon le type de système considéré. Nous présenterons ici les méthodes usuelles propres :

- aux corps purs et alliages ordonnés : calculs dans l'espace réciproque (discrétisation de la première zone de Brillouin) et direct (fraction continue) ;
- aux alliages désordonnés : l'approximation CPA.

### 3.4.2.2. Méthodes TB pour les corps purs et alliages ordonnés : calculs dans l'espace direct et réciproque

Dans le cas des corps purs (par exemple, un cristal de Zr CFC) et des alliages ordonnés (par exemple, un hydrure de zirconium CFC de stœchiométrie  $\text{ZrH}_c\Box_{2-c}$  présentant un périodicité dans l'occupation H/ $\Box$  du sous-réseau interstitiel tétraédrique), on peut, pour calculer les quantités  $n(E)$  et  $E_{\text{band}}$  :

- soit travailler dans l'espace réciproque, en faisant appel à des techniques d'inversion (pour calculer  $n(E)$ ) ou de diagonalisation (pour calculer  $E_{\text{band}}$ ) de la matrice Hamiltonienne projetée sur chacun des points  $\vec{k}$  de la pre-

mière zone de Brillouin (ZB) adéquatement discrétisée,

- soit travailler dans l'espace direct, *via* la méthode de la fraction continue reposant sur un algorithme de tridiagonalisation de l'Hamiltonien.

La première démarche nécessite un maillage adéquat de la première zone de Brillouin, ce qui peut être coûteux numériquement si un grand nombre de points  $\vec{k}$  est nécessaire. La méthode de la fraction continue, plus rapide en termes de temps de calcul, peut toutefois nécessiter l'introduction de prolongements abéliens [177] dans le cas des systèmes à structure électronique présentant un ou plusieurs gaps.

### 3.4.2.2.1. Méthodes d'espace réciproque : discrétisation de la 1ère ZB, puis inversion ou diagonalisation

Les méthodes d'espace réciproque, qui impliquent de disposer d'un réseau atomique périodique, nécessitent de discrétiser la première zone de Brillouin du cristal considéré, en faisant appel à un jeu de points spéciaux [29], ou bien en introduisant un maillage adéquat. Dans le cas d'un système  $\text{ZrH}_c\Box_{2-c}$  avec un réseau-cage de Zr purement CFC (non distordu), la première zone de Brillouin a la forme d'un octaèdre tronqué (cf. [25] pour la première ZB de la structure fluorine de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ ).

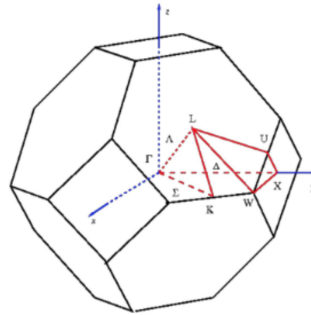


FIGURE 3.2. – Première zone de Brillouin relative au système  $\text{ZrH}_c\Box_{2-c}$ , pour un réseau-cage de Zr purement CFC.

Pour chaque points  $\vec{k}$  du maillage, on peut alors définir l'Hamiltonien  $H_{\vec{k}}$ , projection de l'Hamiltonien de liaisons fortes (3.21) sur ce point  $\vec{k}$  de l'espace réciproque, dont les éléments de matrice sont définis par :

$$H_{ij}^{\lambda_u\lambda_v}(\vec{k}) = \epsilon_i^{\lambda_u} \cdot \delta_{ij} \cdot \delta_{\lambda\mu} \cdot \delta_{uv} + \beta_{ij}^{\lambda_u\lambda_v}(\vec{r}_{ij}) \cdot e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_{ij}} \cdot (1 - \delta_{ij}) \quad (3.27)$$

Pour calculer la LDOS relative à l'orbitale  $\lambda$  du site atomique  $i$ , il convient d'inverser, pour chaque point  $\vec{k}$ , la matrice  $((E + i\delta) \cdot I - H_{\vec{k}})$ , puis d'en extraire l'élément diagonal  $((E + i\delta) \cdot I - H_{\vec{k}})^{-1}_{ii}^{\lambda_u\lambda_u}$ . En sommant les parties imaginaires des quantités  $((E + i\delta) \cdot I - H_{\vec{k}})^{-1}_{ii}^{\lambda_u\lambda_u}$  ainsi calculées pour chaque point  $\vec{k}$ , on

obtient la LDOS  $n_{i\lambda_u}(E)$  :

$$n_{i\lambda_u}(E) = \sum_{\vec{k} \in \text{ZB}} \left( -\frac{1}{\pi} \right) \cdot \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \text{Im} \left( \left( ((E + i\delta) \cdot I - H_{\vec{k}})^{-1} \right)_{ii}^{\lambda_u \lambda_u} \right) \quad (3.28)$$

La DOS totale  $n(E)$  est déductible par sommation des  $n_{i\lambda_u}(E)$ , suivant la formule (3.25).

On peut alors extraire l'énergie de la bande  $E_{\text{band}}$  à partir de la DOS totale par intégration, suivant la formule (3.26). Cependant, une autre méthode, plus rapide, et aussi plus précise, car elle nous affranchit de l'intégration numérique, consiste, pour chacun des points  $\vec{k}$  de la première ZB, à diagonaliser la matrice  $H_{\vec{k}}$ , ce qui nous fournit, pour chaque point  $\vec{k}$ , un ensemble de valeurs propres  $\{\epsilon_i^{\lambda_u}(\vec{k})\}$ .

En classant par ordre croissant les éléments de l'ensemble de valeurs propres  $\{\{\epsilon_i^{\lambda_u}(\vec{k})\}\}_{\vec{k} \in \text{ZB}}$  concaténé sur l'ensemble des points  $\vec{k}$  de la première ZB, puis en sommant jusqu'au niveau de Fermi, on obtient l'énergie de bande :

$$E_{\text{band}} = \sum_{\epsilon_i^{\lambda_u}(\vec{k}) < E_F} \epsilon_i^{\lambda_u}(\vec{k}) \quad (3.29)$$

#### 3.4.2.2.2. Méthodes d'espace direct : développement en fraction continue

Aux méthodes d'espace réciproque, souvent coûteuses en termes de temps de calcul, on préfère fréquemment une méthode d'espace direct, dite de la fraction continue [50, 64, 74, 99].

Dans cette approche, on calcule séparément chacune des LDOS  $n_{i\lambda_u}(E)$  en faisant appel à l'élément de matrice diagonal  $G_{ii,\lambda_u\lambda_u}(E + i\delta)$  de la fonction de Green  $G(z) = (z \cdot I - H)^{-1}$  relative à l'Hamiltonien  $H$  :

$$n_{i\lambda_u}(E) = \left( -\frac{1}{\pi} \right) \cdot \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \left( \text{Im}(G_{ii,\lambda_u\lambda_u}(E + i\delta)) \right) \quad (3.30)$$

La méthode de la fraction continue propose de calculer le terme  $G_{ii,\lambda_u\lambda_u}(E + i\delta)$  sans passer par l'espace réciproque, *via* un algorithme de tridiagonalisation.

Dans le cas du système Zr-H, les calculs de  $G_{ii,\lambda_u\lambda_u}$  peuvent ainsi être réalisés pour chacune des orbitales  $\lambda_u$  de chacun des sites  $i$  d'une cellule élémentaire située au centre d'un amas contenant un grand nombre d'atomes de Zr. Ce dernier, construit par répliquations tridimensionnelles de la cellule élémentaire (cf Figure 3.3), permet de s'affranchir des conditions aux limites périodiques.

On commence par bâtir une base  $|n\rangle$  dans laquelle l'Hamiltonien s'écrit sous

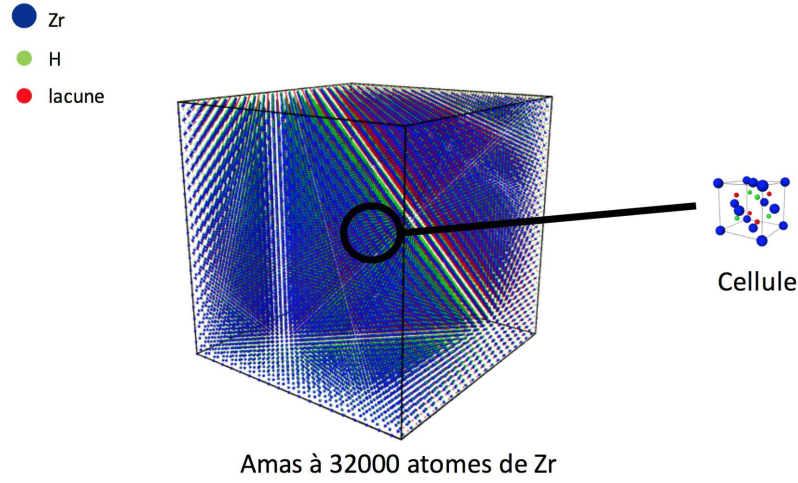


FIGURE 3.3. – Supports utilisés pour les calculs sur structure Zr-H ordonnée par méthode de la fraction continue : cellule (pour le calcul des fonctions de Green partielles) au sein d'un amas obtenu par répliquations tridimensionnelles de la cellule.

la forme tridiagonale ci-après [59] :

$$H = \begin{bmatrix} a_1 & b_1 & 0 & \cdots & \cdots & \cdots \\ b_1 & a_2 & b_2 & 0 & \cdots & \cdots \\ 0 & b_2 & a_3 & b_3 & 0 & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{bmatrix} \quad (3.31)$$

Pour construire cette nouvelle base, on fait appel à l'algorithme de récursion en effectuant les itérations successives ci-après :

$$\begin{aligned} ||1\rangle &= |1, \lambda_u\rangle \\ ||2\rangle &= H||1\rangle - a_1||1\rangle \\ &\dots \\ ||n\rangle &= H||n-1\rangle - a_{n-1}||n-1\rangle - b_{n-2}^2||n-2\rangle \\ ||n+1\rangle &= H||n\rangle - a_n||n\rangle - b_{n-1}^2||n-1\rangle \end{aligned} \quad (3.32)$$

puis en normalisant la base  $||n\rangle$  obtenue, dans laquelle la matrice Hamiltonienne est tridiagonale, pour en déduire la base  $|n\rangle = \frac{||n\rangle}{\sqrt{\langle n|n\rangle}}$ , dans laquelle la matrice Hamiltonienne est tridiagonale normée.

Dans cette nouvelle base la fonction de Green  $G_{ii, \lambda_u \lambda_u}(z)$  s'exprime alors sous

la forme d'une fraction continue :

$$G_{ii,\lambda_u\lambda_u}(z) = \langle i, \lambda_u | G(z) | i, \lambda_u \rangle = \frac{1}{z - a_1 - \frac{(b_1)^2}{z - a_2 - \frac{(b_2)^2}{\dots}}} \quad (3.33)$$

Pour terminer cette fraction continue, différentes méthodes sont utilisables suivant la nature de la DOS à reconstruire : valeur asymptotique des  $a_n, b_n$  en l'absence de bande interdite [10, 75], prolongement de type fonction abélienne dans le cas de la présence d'un gap [177]. Le calcul résultant de la fraction continue tronquée sera alors d'autant plus précis que le nombre de coefficients utilisés est important. Pour le système Zr-H, dont les DOS présentent un pseudo-gap entre les bandes  $s$  et  $d$ , une méthode de troncation efficace se révèle d'écrire la fraction terminée sous la forme ci-après :

$$G_{ii,\lambda_u\lambda_u}(z) = \frac{1}{z - a_1 - \frac{(b_1)^2}{z - a_2 - \frac{(b_2)^2}{\dots}}} \quad (3.34)$$

$$\frac{1}{z - a_\infty - (b_\infty)^2 \Gamma(z)}$$

dans laquelle la fonction  $\Gamma(z)$  s'exprime par :

$$\Gamma(z) = \left( z - a_\infty - \sqrt{(z - a_\infty)^2 - 4(b_\infty)^2} \right) / 2(b_\infty)^2 \quad (3.35)$$

avec  $a_\infty$  calculée par moyenne arithmétique sur les 10 derniers coefficients, et  $b_\infty$  calculée en prenant le coefficient maximal sur les 10 derniers coefficients, pour un total de 19 étages de fraction continue. Cette technique permet de traduire le caractère oscillatoire pseudo-périodique des suites  $(a_n)_{n \in \mathbb{N}}$  et  $(b_n)_{n \in \mathbb{N}}$  par un prolongement constant, *a priori* suffisant en termes de précision et moins coûteux numériquement que le prolongement analytique rigoureux à l'aide des fonctions abéliennes.

La DOS totale  $n(E)$  se déduit par sommation des LDOS  $n_{i\lambda_u}(E)$  (formule 3.25), et l'énergie de bande  $E_{\text{band}}$  par intégration de la DOS totale  $n(E)$  (formule 3.26).

### 3.4.2.3. Méthodes TB pour les alliages désordonnés : l'approximation CPA

Dans le cas des alliages désordonnés, le calcul de la fonction de Green  $G = (z \cdot I - H)^{-1}$  de l'Hamiltonien de liaisons fortes  $H$  repose sur une approximation de type champ moyen appelée *Coherent Potential Approximation* (CPA, [162]). Cette approche, historiquement développée pour traiter les alliages substitutionnels désordonnés de type  $A_c B_{1-c}$  [162, 180, 189], a ensuite été transposée au

cas des alliages interstitiels avec désordre interstitiel, tels que les carbures de métaux de transition CFC (désordre interstitiel carbone/lacune sur le réseau interstitiel octaédrique  $MC_c\Box_{1-c}$ , [89, 100]) ou les hydrures de métaux de transition CFC (désordre interstitiel H/lacune sur le réseau interstitiel octaédrique de  $PdH_c\Box_{1-c}$  [62], ou encore sur le réseau interstitiel tétraédrique de  $TiH_c\Box_{2-c}$  [125]). En guise d'introduction pédagogique, nous illustrerons dans un premier temps la méthode CPA sur le cas des alliages substitutionnels désordonnés, avant de passer au cas légèrement plus complexe de notre objet d'étude, les hydrures interstitiels  $ZrH_c\Box_{2-c}$  avec désordre interstitiel H/lacune.

### 3.4.2.3.1. Alliages substitutionnels de type $A_cB_{1-c}$

Dans le cas des alliages substitutionnels de type  $A_cB_{1-c}$ , l'Hamiltonien de liaisons fortes (3.21), dans lequel  $u, v \in \{A, B\}$ , peut être réécrit sous la forme :

$$H = H^0 + \mathcal{T} \quad (3.36)$$

avec

$$H^0 = \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \sum_{u,v} \sum_{\lambda_u, \lambda_v} p_i^u p_j^v |i, \lambda_u\rangle \beta_{ij}^{\lambda_u \lambda_v} \langle j, \lambda_v| \quad (3.37)$$

et

$$\mathcal{T} = \sum_i \sum_u \sum_{\lambda_u} p_i^u |i, \lambda_u\rangle \epsilon_i^{\lambda_u} \langle i, \lambda_u| \quad (3.38)$$

Si l'on adopte l'approche dite du désordre diagonal (différence énergétique entre les largeurs de bande de valence des éléments purs A et B négligeables par rapport à la différence énergétique entre les centres de ces bandes [173]), la *Coherent Potential Approximation* va porter uniquement sur la matrice diagonale  $\mathcal{T}$ , qui correspond aux niveaux d'énergies des atomes de l'alliage.

L'idée de base de cette approximation CPA est de représenter l'occupation atomique A/B désordonnée sur le réseau de Bravais. Elle va consister à remplacer les éléments de matrice relatifs aux niveaux d'énergie des atomes A et B dans la matrice  $\mathcal{T}$  des niveaux d'énergie de l'Hamiltonien par un potentiel moyen local  $\Sigma$  [12, 32, 162, 180, 189, 191], quantité complexe dont la partie réelle représente le décalage des niveaux d'énergie à un électron et la partie imaginaire l'élargissement de ces niveaux. Ainsi, si les métaux sont traités en bande  $d$  seule (approximation traditionnellement employée en liaisons fortes, dans laquelle on utilise uniquement les orbitales  $d$  pour décrire la structure électronique des métaux de

transition [59]), la démarche peut se résumer schématiquement par :

$$\mathcal{T} = \left\langle \begin{pmatrix} \epsilon^{d_A} & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \epsilon^{d_B} & 0 & \dots & \dots & \dots \\ \dots & 0 & \epsilon^{d_A} & 0 & \dots & \dots \\ \dots & \dots & 0 & \epsilon^{d_B} & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & 0 & \epsilon^{d_B} & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & 0 & \epsilon^{d_A} \end{pmatrix} \right\rangle = \begin{pmatrix} \Sigma & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \Sigma & 0 & \dots & \dots & \dots \\ \dots & 0 & \Sigma & 0 & \dots & \dots \\ \dots & \dots & 0 & \Sigma & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & 0 & \Sigma & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & 0 & \Sigma \end{pmatrix} \quad (3.39)$$

Ce potentiel  $\Sigma$  est calculé en résolvant, *via* une procédure itérative de type ( $\Sigma_n = f(\Sigma_{n-1})$ ), l'équation auto-cohérente ci-après, pour chaque point  $E$  en énergie :

$$c \cdot \tau^A + (1 - c) \cdot \tau^B = 0 \quad (3.40)$$

avec  $\tau^u = (\epsilon_u - \Sigma(E)) / (1 - (\epsilon_u - \Sigma(E)) \langle G_{NN}(E) \rangle)$  pour  $u \in \{A, B\}$ ,  $\langle G_{NN}(E) \rangle = \langle N | (E \cdot I - \Sigma(E) \cdot I - H^0)^{-1} | N \rangle$  désignant la fonction de Green moyennée sur l'état désordonné.

Dans cette équation, la matrice  $\tau^u$ , pour  $u \in \{A, B\}$ , décrit la diffusion d'un électron qui se propage suivant  $\langle G_{NN}(E) \rangle$  lorsqu'il rencontre le potentiel perturbé ( $\epsilon_u - \Sigma(E)$ ) [162]. Le caractère auto-cohérent réside dans le fait que  $\langle G_{NN}(E) \rangle$  (calculée par méthode de la fraction continue, ou passage dans l'espace réciproque) dépend de  $\Sigma(E)$ .

Pour une description plus théorique des fondements de la méthode CPA, basée sur le calcul perturbatif, on se reportera aux articles de P. Soven [162], et F. Yonezawa, T. Matsubara et K. Morigaki [187–189].

### 3.4.2.3.2. Alliages interstitiels de type $\text{ZrH}_c\Box_{2-c}$ avec désordre interstitiel

Pour modéliser un désordre interstitiel H/ $\Box$  sur le sous-réseau interstitiel tétraédrique de l'alliage interstitiel  $\text{ZrH}_c\Box_{2-c}$ , il est nécessaire de considérer le système en tant que tri-alliage Zr-H-lacune. La première étape va consister à modifier l'expression de l'Hamiltonien (3.21) en y ajoutant une troisième espèce chimique : les lacunes (notées  $\Box$ ). Les indices de nature chimique  $u, v$  dans l'expression (3.21) pourront prendre ainsi trois valeurs : Zr, H ou  $\Box$ .

Pour écrire les paramètres liaisons fortes impliquant une lacune  $\Box$ , nous adopterons la convention de Faulkner [62] : les niveaux d'énergie relatifs à un site tétraédrique  $i$  contenant une lacune sont fixés à l'infini ( $\epsilon_i^{\lambda\Box} = \infty$ ), de façon à ce qu'aucun électron ne puisse "sauter" sur ce site ( $\beta_{ij}^{\lambda\Box\mu\nu} = \beta_{ji}^{\lambda\nu\mu\Box} = 0$  en termes d'intégrales de saut).

On peut dès lors appliquer la décomposition (3.36) au système  $\text{ZrH}_c\Box_{2-c}$ .

Au sein de ce type d'alliage, dans lequel les atomes de Zr du réseau-cage sont



fixés, tandis que les sites interstitiels tétraédriques présentent une occupation aléatoire H/lacune, l'approximation CPA en désordre diagonal porte uniquement sur l'occupation du sous-réseau interstitiel tétraédrique [62, 89, 125].

Dans la matrice  $\mathcal{T}$  des niveaux d'énergie, les paramètres niveaux d'énergie relatifs aux éléments interstitiels sont initialisés tels que  $\epsilon_i^{s\Box} = \infty$  (si le site tétraédrique  $i$  est occupé par une lacune) et  $\epsilon_i^{sH} = \text{valeur numérique finie}$  (si le site tétraédrique  $i$  est occupé par un atome d'H). La méthodologie CPA va alors consister à remplacer ces niveaux d'énergie interstitiels par un potentiel effectif moyen complexe  $\Sigma$  (suivant la même démarche que dans le cas substitutionnel), tandis que les niveaux d'énergie des atomes du réseau-cage Zr restent inchangés, soit schématiquement :

$$\mathcal{T} = \left\langle \begin{pmatrix} \epsilon^{dZr} & 0 & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \epsilon^{pZr} & 0 & \dots & \dots \\ \dots & 0 & \epsilon^{sZr} & 0 & \dots \\ \dots & \dots & 0 & \epsilon^{sH} & 0 \\ \dots & \dots & \dots & 0 & \infty \end{pmatrix} \right\rangle = \begin{pmatrix} \epsilon^{dZr} & 0 & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \epsilon^{pZr} & 0 & \dots & \dots \\ \dots & 0 & \epsilon^{sZr} & 0 & \dots \\ \dots & \dots & 0 & \Sigma & 0 \\ \dots & \dots & \dots & 0 & \Sigma \end{pmatrix} \quad (3.41)$$

Cette démarche nous permet alors d'écrire l'équation auto-cohérente sous la forme ci-après<sup>1</sup>, pour chaque point  $E$  en énergie :

$$c \cdot \tau^H + (2 - c) \cdot \tau^\Box = 0 \quad (3.42)$$

avec  $\tau^H = (\epsilon^{sH} - \Sigma(E)) / (1 - (\epsilon^{sH} - \Sigma(E))\bar{G}(E))$  et  $\tau^\Box = -1/\bar{G}(E)$ .

Le calcul de  $\bar{G}(E)$  nécessite un passage dans l'espace réciproque. Ceci passe par un calcul de la fonction de Green globale du système en chaque point  $\vec{k}$  de la première zone de Brillouin :

$$G(E, \vec{k}) = (E \cdot I - H_{\vec{k}})^{-1} \quad (3.43)$$

Puis une projection de cette fonction de Green sur les sites interstitiels :

$$\bar{G}(E, \vec{k}) = \langle \text{sites interstitiels} | G(E, \vec{k}) | \text{sites interstitiels} \rangle \quad (3.44)$$

Et enfin la sommation de chacune de ces fonctions de Green  $\bar{G}(E, \vec{k})$  du milieu moyen sur l'ensemble des points  $\vec{k}$  de la première zone de Brillouin, pondérée par le nombre  $N_{\vec{k}}$  de points  $\vec{k}$  utilisés :

$$\bar{G}(E) = \frac{1}{N_{\vec{k}}} \sum_{\vec{k} \in \text{1ère ZB}} \bar{G}(E, \vec{k}) \quad (3.45)$$

---

1. On notera, par rapport au cas substitutionnel (équation (3.40)), le changement des préfacteurs de stoechiométrie ( $c, (1 - c)$ ) en ( $c, (2 - c)$ ).

A l'issue du cycle auto-cohérent CPA, la connaissance, pour chaque point en énergie  $E$ , de la valeur du potentiel  $\Sigma(E)$ , et par suite de la matrice  $\mathcal{T}$  qui en dépend, nous permet de déduire la fonction de Green de l'alliage  $\text{ZrH}_c\Box_{2-c}$  avec désordre interstitiel :

$$G(E) = (E \cdot I - H)^{-1} = (E \cdot I - \mathcal{T} - H^0)^{-1} \quad (3.46)$$

Cette dernière nous permet alors de déduire la DOS de la structure de la phase  $\text{ZrH}_c\Box_{2-c}$  avec désordre interstitiel  $n(E) = -1/\pi \cdot \text{Im}(\text{Tr}(G(E)))$ , puis son énergie de bande par intégration, suivant l'équation (3.26).

#### 3.4.2.4. Etat de l'art des approches liaisons fortes pour les hydrures métalliques interstitiels

Plusieurs approches liaisons fortes ont été mises œuvre pour l'étude des hydrures interstitiels métalliques.

Dans le cas des hydrures interstitiels octaédriques de métal de transition CFC M, de stœchiométrie  $\text{MH}_c\Box_{1-c}$ , on peut citer, entre autres, deux études réalisées dans le cas  $M = \text{Pd}$  (hydrures de palladium). La première, réalisée par Faulkner [62], fournit une paramétrisation d'un Hamiltonien décrivant la structure de bande, suivie d'une étude par méthode CPA de la structure électronique de l'hydrure avec désordre interstitiel H/lacune. La seconde, réalisée par Papaconstantopoulos *et al.* [147], est constituée d'une paramétrisation hamiltonienne en énergie totale (approche TBTE, cf. §3.4.2.1), suivie d'une étude thermostatistique en Dynamique Moléculaire à l'aide du module TBMD du code NRL-TB [122, 127] (module développé par F. Kirchhoff au *Naval Research Laboratory*, qui implémente des approches de Dynamique Moléculaire par des modèles de calculs liaisons fortes pour l'énergie).

Pour les hydrures interstitiels tétraédriques de métal de transition CFC M, de stœchiométrie  $\text{MH}_c\Box_{2-c}$  (structure similaire au système  $\text{ZrH}_c\Box_{2-c}$ ), on peut citer notamment la paramétrisation de Papaconstantopoulos pour les cas  $M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}$  [125], et les études en CPA de la structure électronique de l'hydrure avec désordre interstitiel H/lacune dans les cas  $M = \text{Ti}, \text{V}$  [126].

À notre connaissance, il existe une seule paramétrisation d'Hamiltonien de liaisons fortes spécifique aux hydrures de zirconium  $\text{ZrH}_c\Box_{2-c}$  : il s'agit de celle développée par A. Dufresne [59], qui fait appel à la décomposition de l'énergie totale en un terme de bande et un terme répulsif (cf. §3.4.2.1).

#### 3.4.3. Approches semi-empiriques pour les modélisations thermostatistiques à $T > 0K$

Il existe quelques applications directes à la thermostatistiques des approches de calcul de l'énergie interne DFT et TB présentées aux paragraphes respectifs

3.4.1 et 3.4.2.1. On peut citer, entre autres, l'approche Monte-Carlo basé sur DFT (MCDFT, [135]), ou encore le module TBMD du code NRL-TB [122, 127] précité.

Toutefois, de telles approches restent spécifiques à des systèmes présentant un nombre limité d'atomes (quelques dizaines à quelques centaines), et, de façon générale, les approches de calcul d'énergie interne DFT et TB préalablement décrites restent trop coûteuses numériquement pour les approches thermostatistiques.

La stratégie communément utilisée est alors de développer des potentiels semi-empiriques plus simples, basés sur une vision classique du système atomique, mais construits à partir des approches DFT ou TB. A titre d'exemple, parmi les approches semi-empiriques qui seront décrites ci-après, l'approche SMA repose sur le formalisme des liaisons fortes, et les approches EAM font appel à des étalonnages, par ajustement sur des données issues de calculs DFT. Nous allons présenter ici trois approches parmi les plus couramment utilisées : *Second Moment Approximation* (SMA, basée sur le formalisme des liaisons fortes), *Embedded-Atom Method* (EAM, basée sur une fonction d'environnement atomique locale), *Cluster Expansions* (CE).

Cette dernière méthode dite des CE repose sur une description de l'énergie du système en une somme pondérée d'interactions à N-corps, appelées "Clusters", dont les valeurs numériques peuvent être obtenues :

- soit par ajustement sur des calculs DFT (méthode DFT-CE) ou TB (méthode TB-inverse) ;
- soit par calcul perturbatif sur l'état désordonné (*Generalized Perturbation Method*, GPM), représenté en DFT à l'aide d'une approche dite KKR-CPA (on parle alors de KKR-CPA-GPM) ou en TB à l'aide de l'approche TB-CPA décrite au §3.4.2.3 (on parle alors de TB-CPA-GPM).

Lorsque la somme pondérée d'interactions à N-corps prend en compte uniquement les interactions de paires, on parle alors de modèle d'Ising (encore appelé Ising effectif lorsque la dérivation des paires s'effectue de façon perturbative).

### 3.4.3.1. *Second Moment Approximation* (SMA)

Le moment  $\mu_k^i$  d'ordre  $k$ , relatif à la LDOS du site atomique  $i$ , se définit par :

$$\mu_k^i = \int_{-\infty}^{+\infty} E^k \cdot n_i(E) \cdot dE \quad (3.47)$$

Lorsque la LDOS  $n_i(E)$  est calculée à partir d'un Hamiltonien de liaisons fortes  $H$ , la quantité  $\mu_k^i$  peut s'exprimer sous la forme (formulation en bande dégénérée, pour plus de lisibilité) :

$$\mu_k^i = \frac{1}{N} \sum_{i_1, \dots, i_{k-1}} \langle i | H | i_1 \rangle \langle i_1 | H | i_2 \rangle \cdots \langle i_{k-1} | H | i \rangle \quad (3.48)$$

et s'interpréter comme la somme de tous les chemins fermés de  $k$  sauts partant du site  $i$  et y revenant, par des sauts soit sur un même site (mise en jeu des paramètres niveaux d'énergie  $\epsilon_i$  de l'Hamiltonien), soit entre sites voisins (mise en jeu des paramètres intégrales de saut  $\beta_{ij}$  de l'Hamiltonien) [59].

Les moments  $\mu_k^i$  fournissent des informations sur la structure électronique ( $\mu_k^i$  représentant respectivement, relativement un site  $i$  donné, le remplissage de bande, le centre de gravité de bande et la largeur de bande dans les cas  $k = 0, 1, 2$ ), et peuvent être reliés aux coefficients de la fraction continue présentée au §3.4.2.2 via des formules analytiques, résultant du changement de base lors du passage du réseau atomique tridimensionnel à une chaîne linéaire semi-infinie (cf. [59] et [176] pour une description plus détaillée).

L'approche dite du second moment va consister à prendre en compte seulement les moments d'ordre  $k \leq 2$  pour le calcul de la structure électronique (ce qui correspond à une troncation de la fraction continue du §3.4.2.2 au second étage  $a_2, b_2$ ).

Les potentiels semi-empiriques basés sur cette approximation des liaisons fortes au second moment (*Second Moment Approximation* SMA [38, 63, 170]) vont alors reposer sur une disjonction de l'énergie locale d'un atome  $i$  en deux termes. Le premier, attractif, s'identifie à l'énergie de bande calculée en liaisons fortes au second moment, et le second, répulsif, est un terme de type Born-Mayer [54].

La spécificité de l'approche SMA est d'écrire l'énergie potentielle d'un atome  $i$  du système en fonction de quatre paramètres ajustables  $A, \xi, p$  et  $q$  ( $r_0$  désignant ici la distance interatomique d'équilibre) :

$$E^i = - \overbrace{\sqrt{\sum_{\substack{j \\ j \neq i}} \xi^2 e^{-2q \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right)}}}_{\text{terme attractif}} + \overbrace{A \cdot \sum_{\substack{j \\ j \neq i}} e^{-p \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right)}}_{\text{terme répulsif}} \quad (3.49)$$

Malgré son faible coût numérique, cette approche paramétrisée, efficace pour l'étude des métaux de transition purs, se révèle souvent insuffisante dans le cas des alliages. En particulier, la thèse d'A. Dufresne [59] a révélé l'inaptitude de l'approche SMA à décrire le système  $\text{ZrH}_c\text{□}_{2-c}$ , qui nécessite un traitement en liaisons fortes au-delà du quatrième moment (soit, suivant le formalisme du §3.4.2.2, une troncation de la fraction continue après le quatrième étage  $a_4, b_4$ ), du fait que l'interaction effective H-H est médiée par le Zr.

### 3.4.3.2. *Embedded-Atom Method* (EAM)

La méthode dite de l'“Atome Entouré” (*Embedded-Atom Method* EAM [48, 49]), formellement similaire à l'approche SMA, consiste à écrire l'énergie potentielle d'un atome  $i$  du système étudié comme la somme d'un terme de répulsion de paire et d'un terme attractif basé sur une fonction d'environnement  $F$  dépendant

de la densité électronique  $\rho_i$  vue par un atome-hôte remplaçant l'atome  $i$ , mais sans la contribution de ce dernier [59] :

$$E_i^{EAM} = \sum_{j \neq i} \phi(r_{ij}) - F \left( \sum_{j \neq i} \rho_j(r_{ij}) \right) \quad (3.50)$$

A notre connaissance, deux potentiels EAM [36, 141] ont été développés pour le système Zr-H.

Le premier, établi par Ruda *et al.* en 1996 [141], permet de traiter le cas de différents alliages de type H-métal, parmi lesquels Zr-H; toutefois les auteurs ne disposaient pas des données expérimentales nécessaires pour le valider.

Le deuxième potentiel de ce type a été paramétrisé par Christensen *et al.* [36] en 2015, par ajustement sur des calculs DFT, pour étudier la diffusion des défauts ponctuels dans la phase  $\alpha$  du Zr-H. On notera néanmoins la non-transférabilité (*a priori*) d'un tel potentiel pour les phases CFC, et les incertitudes quant à sa capacité à reproduire les constantes élastiques.

### 3.4.3.3. Méthode des *Cluster Expansions* (CE) : dérivation des interactions multiatomiques par ajustement ou calcul perturbatif

Soit un alliage, substitutionnel (alliage diatomique atome A/atome B de stœchiométrie  $A_c B_{1-c}$ ) ou interstitiel (alliage interstitiel d'un métal de transition M, avec l'un de ses sous-réseaux interstitiels présentant une occupation atome interstitiel X/lacune interstitielle  $\square$ , de stœchiométrie  $MX_c \square_{1-c}$  ou  $MX_c \square_{2-c}$ ).

On considère une configuration atomique ordonnée de concentration  $c$ , notée  $\mathcal{A}_c$ , caractérisée par l'ensemble de ses nombres d'occupation atomiques  $\{p_i^u\}_{i \in \mathbb{N}}$  ( $p_i^u = 1$  si le site  $i$  est occupé par une espèce chimique de type  $u$ , 0 sinon, cf. §3.4.2.1).

L'approche empirique dite des *Cluster Expansions* [142] consiste à décrire l'énergie de cette configuration  $\mathcal{A}_c$  (énergie de bande [18, 178], ou énergie totale [45, 158] suivant la convention adoptée), en tant que combinaison linéaire d'interactions à N-corps, appelées interactions de "*Clusters*" (paires, triplets, quadruplets, etc) :

$$E(\mathcal{A}_c) = \text{cste} + \sum_{\substack{i_1 \\ u_1}} p_{i_1}^{u_1} C_{i_1}^{u_1} + \sum_{\substack{i_1, i_2 \\ u_1, u_2}} p_{i_1}^{u_1} p_{i_2}^{u_2} C_{i_1 i_2}^{u_1 u_2} + \sum_{\substack{i_1, i_2, i_3 \\ u_1, u_2, u_3}} p_{i_1}^{u_1} p_{i_2}^{u_2} p_{i_3}^{u_3} C_{i_1 i_2 i_3}^{u_1 u_2 u_3} + \dots \quad (3.51)$$

Dans cette formulation, le terme  $C_{i_1}^{u_1}$  désigne l'énergie d'une espèce chimique (atome, lacune) de type  $u_1$  située sur le site  $i_1$ <sup>2</sup>, le terme  $C_{i_1 i_2}^{u_1 u_2}$  l'interaction de paires entre 2 espèces chimiques de type  $u_1$  et  $u_2$  situées sur les sites respectifs

---

2. On notera du reste que la somme des énergies de site  $C_{i_1}^{u_1}$  est une constante sous l'hypothèse du cristal parfait (exempt de défauts, joints de grains ...) dans lequel nous allons nous placer.

$i_1$  et  $i_2$ , le terme  $C_{i_1 i_2 i_3}^{u_1 u_2 u_3}$  l'interaction de triplet entre 3 espèces chimiques de type  $u_1$ ,  $u_2$  et  $u_3$  situées sur les sites respectifs  $i_1$ ,  $i_2$ ,  $i_3$ , etc.

Une approximation usuelle, dite d'Ising, consiste à tronquer le développement (3.51) en ne conservant que les termes d'ordre inférieur ou égal à 2 :

$$E(\mathcal{A}_c) = \text{cste} + \sum_{\substack{i_1 \\ u_1}} p_{i_1}^{u_1} C_{i_1}^{u_1} + \sum_{\substack{i_1, i_2 \\ u_1, u_2}} p_{i_1}^{u_1} p_{i_2}^{u_2} C_{i_1 i_2}^{u_1 u_2} \quad (3.52)$$

Pour pouvoir appliquer numériquement la formule (3.51), deux problèmes essentiels interviennent alors :

- Le calcul de la valeur numérique des interactions multiatomiques  $C_{i_1 \dots i_n}^{u_1 \dots u_n}$  (appelés "interactions de Clusters") ;
- Le choix des interactions multiatomiques  $C_{i_1 \dots i_n}^{u_1 \dots u_n}$  prépondérantes pour le calcul de  $E(\mathcal{A}_c)$  (parmi l'ensemble infini d'interactions de clusters  $\{C_{i_1 \dots i_n}^{u_1 \dots u_n}\}_{n \in \mathbb{N}}$ ).

Pour calculer la valeur numérique des interactions multiatomiques  $C_{i_1 \dots i_n}^{u_1 \dots u_n}$ , deux types d'approches sont possibles :

- On peut les déduire par ajustement sur des énergies de structures ordonnées préalablement calculées en DFT (méthode DFT-CE) ou en TB (méthode TB-inverse). Cette démarche implique de postuler *a priori* l'ensemble des interactions multiatomiques pertinentes pour le calcul de l'énergie.
- On peut aussi les dériver par calcul perturbatif, en prenant l'alliage désordonné comme état de référence. Cette démarche, appelée méthode des perturbations généralisée (*Generalized Perturbation Method GPM*), nécessite de représenter l'état désordonné, soit en DFT, via l'approche dite KKR-CPA (*Korringa-Kohn-Rostoker Coherent Potential Approximation* [149], on parle alors de KKR-CPA-GPM), ou en TB, via l'approche TB-CPA présentée au §3.4.2.3 (on parle alors de TB-CPA-GPM). Du reste, la GPM permet de dériver numériquement n'importe quelle interaction multiatomique  $C_{i_1 \dots i_n}^{u_1 \dots u_n}$ , par le biais d'une formule analytique : la détermination des interactions multiatomiques pertinentes ne sont alors plus le fruit d'un postulat *a priori*, mais d'une déduction réelle.

On donne ci-après une description plus détaillée de chacune des deux approches, enrichie de l'organigramme-bilan de la Figure 3.5.

### 3.4.3.3.1. Dérivation des Clusters par ajustement : méthodes DFT-CE et TB-inverse

#### Méthode DFT-CE

La méthode des *Cluster Expansions* basé sur la DFT (DFT-CE, [45]) repose sur la procédure exposée ci-après.

On commence par postuler *a priori* les interactions multiatomiques (clusters) pertinentes dans la définition (3.51) de l'énergie.

On choisit ensuite un ensemble de structures ordonnées, chacune possédant

une symétrie différente : le cardinal  $N_{\text{struct}}$  de cet ensemble doit être supérieur ou égal au nombre de clusters  $N_{\text{clust}}$ .

Pour chacune de ces structures ordonnées, on exprime l'énergie de deux façons différentes :

- on calcule sa valeur numérique en DFT,
- on établit son expression analytique en tant que combinaison linéaire des clusters considérés, *via* une analyse de voisinage.

On obtient alors un système linéaire de  $N_{\text{struct}}$  équations à  $N_{\text{clust}}$  inconnues (les clusters), dont les seconds membres correspondent aux valeurs numériques des énergies calculées en DFT. Ce système est résolu de façon exacte dans le cas  $N_{\text{struct}} = N_{\text{clust}}$ , et par ajustement lorsque  $N_{\text{struct}} > N_{\text{clust}}$ .

La méthodologie de la DFT-CE a du reste été mise en application pour plusieurs hydrures interstitiels de métaux de transition, de Zr notamment [15, 78], mais également de Ti [179] et de La [84].

De telles approches restent toutefois limitées par la nécessité de postuler *a priori* les clusters pertinents, l'existence de *minima* d'ajustement non-physiques à éliminer dans le cas  $N_{\text{struct}} > N_{\text{clust}}$ , et également par le grand nombre de calculs DFT nécessaires à l'étalonnage d'un état de contrainte donné.

#### Méthode TB-inverse

La méthode dite TB-inverse repose sur la même procédure que la méthode DFT-CE précédemment exposée, à la différence près que la valeur numérique de l'énergie des structures ordonnées est calculée non plus en DFT, mais *via* les méthodes liaisons fortes exposées au §3.4.2.2 (voir par exemple [101, 157], ou encore les calculs d'interactions de paires d'impuretés en limite diluée [13, 14, 107]).

En pratique, cette méthode TB-inverse est essentiellement employée pour dériver des modèles d'Ising (hypothèse des interactions de paires prépondérantes). Elle présente les mêmes types de limites que la méthode DFT-CE, avec une imprécision supplémentaire résultant du double ajustement (celui des paramètres de l'Hamiltonien TB, puis celui des interactions de clusters après calcul de l'énergie des structures ordonnées en TB).

#### 3.4.3.3.2. Dérivation des Clusters par calcul perturbatif sur l'état désordonné : méthodes KKR-CPA-GPM et TB-CPA-GPM

Historiquement, la méthode des perturbations généralisée (*Generalized Perturbation Method* GPM) a été développée pour les alliages substitutionnels  $A_cB_{1-c}$  de métaux de transition (approches en TB-CPA-GPM [57, 58, 65, 171], puis en KKR-CPA-GPM [178]). Par la suite, cette méthode a été transposée aux alliages interstitiels (étude des carbures et nitrures octaédriques de métaux de transition en TB-CPA-GPM [100] puis en KKR-CPA-GPM [90]).

La GPM consiste à exprimer l'énergie (de bande [17, 18, 178] le plus souvent, ou totale [158, 159] suivant l'approche considérée) de la configuration  $\mathcal{A}_c$  (ca-

ractérisée par l'ensemble de nombres d'occupation  $\{p_i^u\}_{i \in \mathbb{N}}$  via un calcul perturbatif prenant pour référence l'état désordonné (alliage avec désordre A/B dans le cas substitutionnel  $A_cB_{1-c}$ , ou alliage avec désordre interstitiel X/ $\square$  dans le cas interstitiel  $MX_c\square_{1-c}$  ou  $MX_c\square_{2-c}$ ). L'expression perturbative met alors en jeu l'énergie  $\bar{E}(c)$  du milieu désordonné de référence à la concentration  $c$  (calculé en CPA), et les interactions multiatomiques  $C_{i_1 \dots i_n}^{u \dots u}$  (uniquement entre atomes de même type  $u$ , correspondant à l'espèce chimique minoritaire) affectées de préfacteurs  $(p_{i_k}^u - \langle p_{i_k}^u \rangle)$  représentant les fluctuations locales de concentration sur le site  $i_k$ <sup>3</sup> :

$$E = \bar{E}(c) + \sum_{i_1, i_2} (p_{i_1}^u - \langle p_{i_1}^u \rangle)(p_{i_2}^u - \langle p_{i_2}^u \rangle) C_{i_1 i_2}^{uu} + \sum_{i_1, i_2, i_3} (p_{i_1}^u - \langle p_{i_1}^u \rangle)(p_{i_2}^u - \langle p_{i_2}^u \rangle)(p_{i_3}^u - \langle p_{i_3}^u \rangle) C_{i_1 i_2 i_3}^{uuu} + \dots \quad (3.53)$$

Les termes  $\langle p_{i_k}^u \rangle$ , qui représentent l'occupation moyenne d'un site dans le cas de l'alliage désordonné, s'expriment en fonction de la concentration :  $\langle p_{i_k}^u \rangle = c$  dans le cas des alliages substitutionnels  $A_cB_{1-c}$  ou interstitiels octaédriques CFC  $MX_c\square_{1-c}$ , et  $\langle p_{i_k}^u \rangle = c/2$  dans le cas des alliages interstitiels tétraédriques CFC  $MX_c\square_{2-c}$ .

L'expression perturbative (3.53) est communément réécrite sous la forme :

$$E = \bar{E}(c) + E_2(c) + \underbrace{\sum_{i_1, i_2} p_{i_1}^u p_{i_2}^u C_{i_1 i_2}^{uu} + \sum_{i_1, i_2, i_3} p_{i_1}^u p_{i_2}^u p_{i_3}^u C_{i_1 i_2 i_3}^{uuu} + \dots}_{E_{\text{ord}}(\{p_i^u\}_{i \in \mathbb{N}})} \quad (3.54)$$

Dans l'expression (3.54), les deux premiers termes  $\bar{E}(c)$  et  $E_2(c)$  correspondent respectivement à l'énergie de l'état désordonné de référence (calculée en CPA), et à un terme correctif dû aux interactions multiatomiques : tous deux dépendent uniquement de la concentration. Le terme  $E_{\text{ord}}(\{p_i^u\}_{i \in \mathbb{N}})$ , quant à lui, est appelé énergie d'ordre : caractéristique de la configuration  $\mathcal{A}_c$  considérée, et "petit" par rapport à  $\bar{E}(c)$ , il traduit la répartition chimique des deux composants du dialiage sur le réseau de Bravais.

L'un des grands atouts de la GPM est de fournir une expression analytique [17, 18] permettant de dériver la valeur numérique de n'importe quelle interaction multiatomique  $C_{i_1 \dots i_n}^{u \dots u}$ , valable quelque soit le nombre  $n$  de sites  $i_k$  impliqués et leur distances relatives :

$$C_{i_1 \dots i_n}^{u \dots u} = -\frac{2}{\pi} \cdot \text{Im} \int_{-\infty}^{E_F} (\Delta\tau)^n \cdot \text{Tr} \left( G_{i_1 i_2}^{uu}(\epsilon) G_{i_2 i_3}^{uu}(\epsilon) \dots G_{i_n i_1}^{uu}(\epsilon) \right) d\epsilon \quad (3.55)$$

Dans cette expression,  $\Delta\tau$  désigne la différence entre les matrices de diffusion

3. Pour plus de clarté, on emploie dans ce paragraphe le formalisme propre à un alliage traité en bande dégénérée.



$\tau^u$  définies au §3.4.2.3 (par exemple,  $\Delta\tau = \tau^A - \tau^B$  dans le cas d'un alliage substitutionnel  $A_cB_{1-c}$  et  $\Delta\tau = \tau^H - \tau^\square$  dans le cas d'un alliage interstitiel), et  $G_{i_{k_1} i_{k_2}}^{uu}(\epsilon)$  la fonction de Green calculée entre deux atomes de type  $u$  situés sur les sites respectifs  $i_{k_1}$  et  $i_{k_2}$ .

Ces interactions  $C_{i_1 \dots i_n}^{u \dots u}$  sont, du reste, dépendantes de la concentration  $c$  de l'alliage [55, 66].

L'implémentation des expressions (3.53), (3.54) et (3.55) nécessite de disposer d'une représentation en CPA (*Coherent Potential Approximation*) pour l'alliage désordonné de référence. Pour cela, deux approches sont possibles :

- La **KKR-CPA-GPM** [178], qui se base sur une représentation de l'état désordonné s'apparentant à la DFT, dite KKR-CPA [149]. Cette dernière consiste à implémenter la méthodologie CPA (modélisation de l'occupation aléatoire en remplaçant les niveaux d'énergie atomiques locaux par un potentiel effectif moyen complexe) par une procédure de calcul de la structure de bande basée sur la *muffin-tin approximation*, et appelée *Korringa-Kohn-Rostoker method* [91, 94] (KKR).
- La **TB-CPA-GPM** [57, 58, 65, 171], qui se base sur une représentation de l'état désordonné en liaisons fortes : la TB-CPA préalablement exposée §3.4.2.3.

D'un point de vue numérique, le calcul des interactions multiatomiques  $C_{i_1 \dots i_n}^{u \dots u}$  via les méthodes KKR-CPA-GPM et TB-CPA-GPM fournit des interactions qui deviennent négligeables lorsque la distance entre les sites  $i_1, \dots, i_n$  considérés devient importante, et/ou lorsque le nombre  $n$  de sites du cluster devient grand : ceci conditionne la convergence du développement (3.53).

Plus particulièrement, on a constaté, pour de nombreux systèmes (alliages substitutionnels notamment [17, 18]), que les interactions de paires entre proches voisins sont prédominantes, en termes d'ordre de grandeur, par rapport aux interactions d'ordre supérieur (triplets, quadruplets, etc) :

$$|C_{i_1 i_2}^{uu}| \text{ pour } i_1, i_2 \text{ "voisins"} \gg |C_{i_1 i_2 i_3}^{uuu}|, |C_{i_1 i_2 i_3 i_4}^{uuuu}|, \dots \quad (3.56)$$

On peut alors, dans ce cas, se contenter d'utiliser uniquement les interactions de paires  $C_{i_1 i_2}^{uu}$  pour calculer la valeur numérique de l'énergie, et de négliger les interactions d'ordre supérieur. Cette approche est appelée modèle d'Ising *effectif*, du fait que les interactions de paires sont dérivées par calcul perturbatif (on parle également de **modèle TBIM** [174], modèle d'Ising dérivé des liaisons fortes, dans le cas où l'on utilise l'approche TB-CPA-GPM). Elle revient formellement à tronquer le développement (3.53) aux termes d'ordre 2, soit :

$$E = \bar{E}(c) + \sum_{i_1, i_2} (p_{i_1}^u - \langle p_{i_1}^u \rangle)(p_{i_2}^u - \langle p_{i_2}^u \rangle) C_{i_1 i_2}^{uu} \quad (3.57)$$

Lorsque l'approximation (3.56) des interactions de paires prédominantes est valable et autorise l'emploi du modèle d'Ising effectif (3.57), une méthode gra-

phique, dite **méthode du diagramme d'états de base** [2, 137], permet de déterminer rapidement la phase la plus stable à 0K.

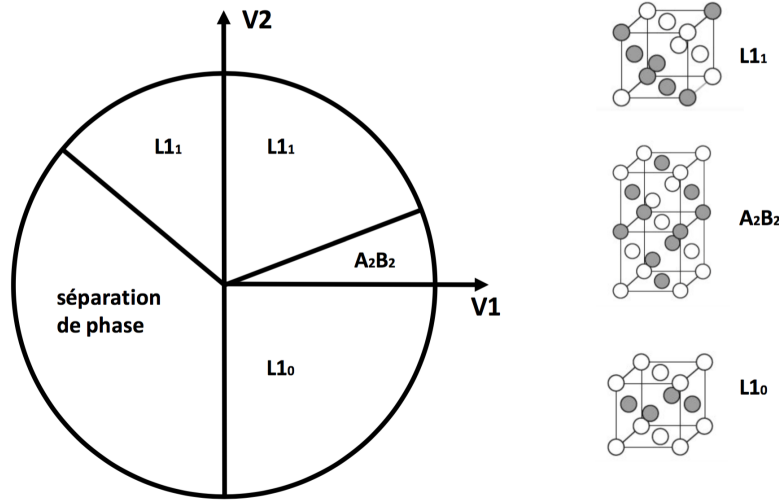


FIGURE 3.4. – Etats de base en  $(V_1, V_2)$  des alliages substitutionnels CFC de type  $A_c B_{1-c}$  pour  $c = 0.5$  (d'après [146]).

Cette technique se base sur la démarche suivante :

- On commence par recenser les différentes structures ordonnées potentiellement existantes physiquement et non-identiques par symétrie.
- Pour chaque structure ordonnée  $\mathcal{A}_c$ , on réalise une analyse de voisinages atomiques (autrement dit, on détermine les entiers  $p_{i_k}^u$  de l'expression (3.57) par étude géométrique), ce qui nous permet d'établir l'expression analytique (3.57) de l'énergie  $E(\mathcal{A}_c)$  en fonction des variables d'interactions de paires entre premiers voisins, seconds voisins, *etc.*
- On choisit un couple d'interactions de paires  $(V_\alpha, V_\beta)$  entre proches voisins (par exemple,  $V_1 = \mathcal{C}_{i_1 i_2}^{uu}$  avec  $i_1$  et  $i_2$  premiers voisins,  $V_2 = \mathcal{C}_{i_1 i_2}^{uu}$  avec  $i_1$  et  $i_2$  seconds voisins), et on fixe la valeur numérique des autres interactions de paires (par exemple, toutes les paires de  $i$ -èmes voisins tels que  $i > 2$  égales à 0 :  $V_i = 0$  pour  $i > 2$ ) : l'énergie  $E(\mathcal{A}_c)$  de chaque structure  $\mathcal{A}_c$  en modèle d'Ising effectif est alors fonction linéaire de deux variables  $V_\alpha$  et  $V_\beta$ . On peut dès lors représenter les phases les plus stables (d'énergie la plus basse par rapport aux autres phases pour un couple de valeurs  $(V_\alpha, V_\beta)$  donné) qui apparaissent en fonction des valeurs numériques des  $V_\alpha, V_\beta$ , sur un graphe à deux dimensions représentant les interactions  $V_\alpha$  et  $V_\beta$  : la partition du plan est réalisé par simple résolution de systèmes d'inéquations. A titre d'exemple, on a représenté sur la Figure 3.4 le diagramme d'états de base en  $(V_1, V_2)$  propres aux alliages substitutionnels CFC.
- L'ultime étape consiste à calculer la valeur numérique du couple d'interac-

tions de paires  $(V_\alpha, V_\beta)$  considéré (par méthode TB-CPA-GPM ou KKR-CPA-GPM), puis à le placer sur le diagramme : ce point de calcul se situe alors dans la zone de stabilité de la phase la plus stable à 0K.

Outre son aptitude à la détermination de la phase la plus stable à  $T=0K$ , via la méthode des états de base susmentionnée, le modèle d'Ising effectif (3.57) présente également des avantages certains à  $T>0K$ . En effet, il est d'une part très rapide en termes de temps de calcul, ce qui le rend idéal pour les approches thermostatistiques, et d'autre part il peut être relié aux températures de transition via des méthodes de type champ moyen.

### 3.5. Choix et stratégie de développement d'un modèle énergétique atomistique : le modèle d'Ising effectif dérivé des liaisons fortes (*Tight-Binding Ising Model TBIM*)

#### 3.5.1. Motivations du choix du TBIM

Notre objectif initial est de construire un modèle énergétique atomistique en vue de l'exploration thermostatistique du diagramme de phase du système  $ZrH_c\Box_{2-c}$  (cf. §2.4). Un tel modèle se doit d'être à la fois précis sur la structure électronique (résolution au centième d'eV, pour pouvoir caractériser l'ordre chimique interstitiel H/ $\Box$ ), et peu coûteux numériquement (de façon à pouvoir être injecté dans un code de calcul Monte-Carlo).

Le passage en revue des différents modèles énergétiques atomistiques (cf. §3.4) a permis de relever les points suivants :

- En dépit de leur grande précision sur la structure électronique, les méthodes DFT (§3.4.1) et TB (§3.4.2) restent trop coûteuses numériquement pour pouvoir implémenter des approches thermostatistiques. On les utilise alors pour étalonner et construire des potentiels dits semi-empiriques, moins coûteux en temps de calcul, et basés sur une description semi-classique du système atomique : parmi les plus usitées, on peut citer les approches SMA (§3.4.3.1), EAM (§3.4.3.2) et CE (§3.4.3.3).
- La thèse d'A. Dufresne [59] a révélé l'insuffisance de l'approche SMA pour le système Zr-H, qui nécessite un traitement au-delà du quatrième moment (cf. §3.4.3.1).
- Les potentiels EAM existants présentent des limites (cf. §3.4.3.2 : pas de données de validation pour [141], non-transférabilité HC-CFC *a priori* pour [36]).
- Parmi les approches de type CE (cf. §3.4.3.3 et organigramme-bilan de la Figure 3.5), des approches DFT-CE ont été réalisées sur le système Zr-H par R. Besson *et al.* [15, 78] : ces dernières restent toutefois limitées par la néces-

sité de postuler *a priori* les clusters pertinents, l'existence de *minima* d'ajustement non-physiques, et également par le grand nombre de calculs DFT nécessaires à l'étalonnage d'un état de contraintes données. Les méthodes TB-inverse, quant à elles, présentent les mêmes types d'inconvénients, avec des imprécisions supplémentaires résultant du double ajustement. Il reste alors les deux formulations de la *Generalized Perturbation Method* (GPM) : la KKR-CPA-GPM et la TB-CPA-GPM.

En pratique, peu d'outils de calculs sont, à notre connaissance, disponibles pour mettre en œuvre la KKR-CPA-GPM (hormis quelques codes tels AkaiKKR (MACHIKANEYAMA) [1] ou MunichSPRKKR-program package [115]), qui reste mathématiquement complexe à appliquer. En revanche, plusieurs arguments nous invitent à opter pour la TB-CPA-GPM :

- On dispose d'une paramétrisation hamiltonienne en liaisons fortes spécifique au système  $ZrH_c\Box_{2-c}$ , qui a été préalablement développée dans le cadre de la thèse d'A. Dufresne [59].
- Plusieurs approches de type TB-CPA, menées sur différents types d'hydrures métalliques interstitiels (interstitiels octaédriques de palladium CFC  $PdH_c\Box_{1-c}$  [62], et interstitiels tétraédriques de métal de transition  $MH_c\Box_{2-c}$ , pour  $M=Ti,V$  [126], de symétrie identique à  $ZrH_c\Box_{2-c}$ ) ont conduit à d'excellentes reproductions de la structure électronique. Cette performance des approches TB-CPA pour les hydrures métalliques interstitiels, qui résulte notamment d'un désordre diagonal interstitiel  $\epsilon_H - \epsilon_\Box$  infini, laisse présager de bons résultats pour le système  $ZrH_c\Box_{2-c}$  si l'on envisageait de bâtir un algorithme TB-CPA pour ce dernier, en partant de la paramétrisation d'A. Dufresne [59].
- Nous disposons d'un code de calcul en TB-CPA-GPM, permettant de dériver des interactions de paires effectives C-C et N-N dans le cas des carbures interstitiels octaédriques de métaux de transition CFC (code employé pour élaborer les résultats de l'article [100]). L'adaptation d'un tel code de calcul au système  $ZrH_c\Box_{2-c}$ , et sa généralisation aux interactions de triplets, quadruplets, *etc*, nous permettrait de dériver des interactions multiatomiques H-H, autrement dit, un modèle énergétique de type CE basé sur la TB-CPA-GPM pour le système  $ZrH_c\Box_{2-c}$ .

Ces trois éléments nous incitent à procéder à la dérivation perturbative d'un modèle énergétique de type *Cluster Expansions* (CE) en TB-CPA-GPM pour le système  $ZrH_c\Box_{2-c}$ . Nous employerons pour cela la paramétrisation en liaisons fortes d'A. Dufresne [59], et adapterons le code de calcul en TB-CPA-GPM initialement développé pour les carbures et nitrures [100]. En particulier, nous montrerons que les interactions de paires effectives sont prépondérantes sur les interactions d'ordre supérieur (validité de l'hypothèse (3.56)), nous permettant ainsi de simplifier notre approche en modèle de type TBIM [174] (équation (3.57)). Une description détaillée de la stratégie de développement de ce TBIM fait l'objet du §3.5.2.

### 3.5.2. Stratégie de développement du TBIM

Le développement du modèle énergétique aura pour point de départ la paramétrisation en liaisons fortes d'A. Dufresne [59] propre au système Zr-H. Cette dernière sera en outre améliorée, de façon à représenter la structure électronique avec le plus d'exactitude possible (§4.1).

Ces nouveaux paramètres TB seront injectés dans le code de calcul TB-CPA-GPM annexe à [100]. On aura au préalable opéré une refonte complète de ce code, initialement développé pour dériver des interactions de paires effectives C-C et N-N au sein des carbures et nitrures interstitiels octaédriques de métal de transition CFC (traités en prenant seulement en compte les orbitales  $p$  de l'espèce interstitielle et  $d$  du métal), pour l'adapter aux hydrures interstitiels tétraédriques de métal de transition CFC (prise en compte des orbitales  $s$  pour l'hydrogène, et  $s$ ,  $p$ ,  $d$  pour le zirconium), et généralisé la procédure de calcul des interactions de paires aux interactions multiatomiques. Ce nouveau code nous permettra alors de dériver des interactions multiatomiques H-H, ce qui constituera un modèle de type CE basé sur la TB-CPA-GPM (cf. équation (3.53)), propre au système  $ZrH_c\Box_{2-c}$  (§4.2).

En calculant les interactions multiatomiques à différents ordre (paires, triplets, quadruplets *via* la formule (3.55)), nous comparerons ensuite leurs prépondérances relatives en terme d'ordres de grandeur, ce qui nous permettra de révéler la prédominance des interactions de paires par rapport aux interactions d'ordre supérieur (validité de l'hypothèse (3.56)). Par conséquent, l'énergie de bande du système  $ZrH_c\Box_{2-c}$  pourra être représentée par un modèle de type TBIM (équation (3.57)), prenant en compte les interactions de paires H-H entre premier, second, troisièmes et quatrièmes voisins.

Une fois le TBIM établi, il conviendra de le valider, à savoir, de vérifier son aptitude à la caractérisation de l'ordre chimique H/ $\Box$  sur le sous-réseau interstitiel tétraédrique CS. Cette validation s'effectuera par calcul comparatif d'énergies de structures ordonnées de symétries différentes (§4.3) :

- D'une part, reconstruction des énergies à l'aide du modèle TBIM. Ceci passera notamment par des analyses de voisinages pour chaque structure ordonnée, de façon à déterminer les coefficients  $\{p_i^u\}_{i \in \mathbb{N}}$  de l'expression de l'énergie (cf. expression (3.52)).
- D'autre part, calcul de l'énergie par méthodes structures ordonnées :
  - en liaisons fortes, *via* les méthodes décrites au §3.4.2 (diagonalisation, et fraction continue) ;
  - en DFT à l'aide du logiciel VASP [95–98], dans le cadre d'une collaboration (*via* l'ANR SIZHYP [153]) avec R. Besson, chercheur à l'UMET Lille 1.

Les stabilités relatives des différentes structures ordonnées seront notamment interprétées *via* une analyse de symétrie orbitalaire (§4.4).

Toutes nos simulations ayant jusqu'à présent été réalisées sur des structures

### 3.5. Choix et stratégie de développement d'un modèle énergétique atomistique : le modèle d'Ising effectif dérivé des liaisons fortes (*Tight-Binding Ising Model TBIM*)

purement CFC, au paramètre de maille fixé au paramètre d'équilibre de  $\text{ZrH}_2$  ( $a = 4.82\text{\AA}$ ), nous étudierons ensuite la dépendance du TBIM en paramètre de maille, *via* l'introduction d'une contrainte isotrope puis axiale (§4.5).

Pour finir, nous implémenterons notre modèle TBIM dans des approches thermostatiques (chapitre 5).

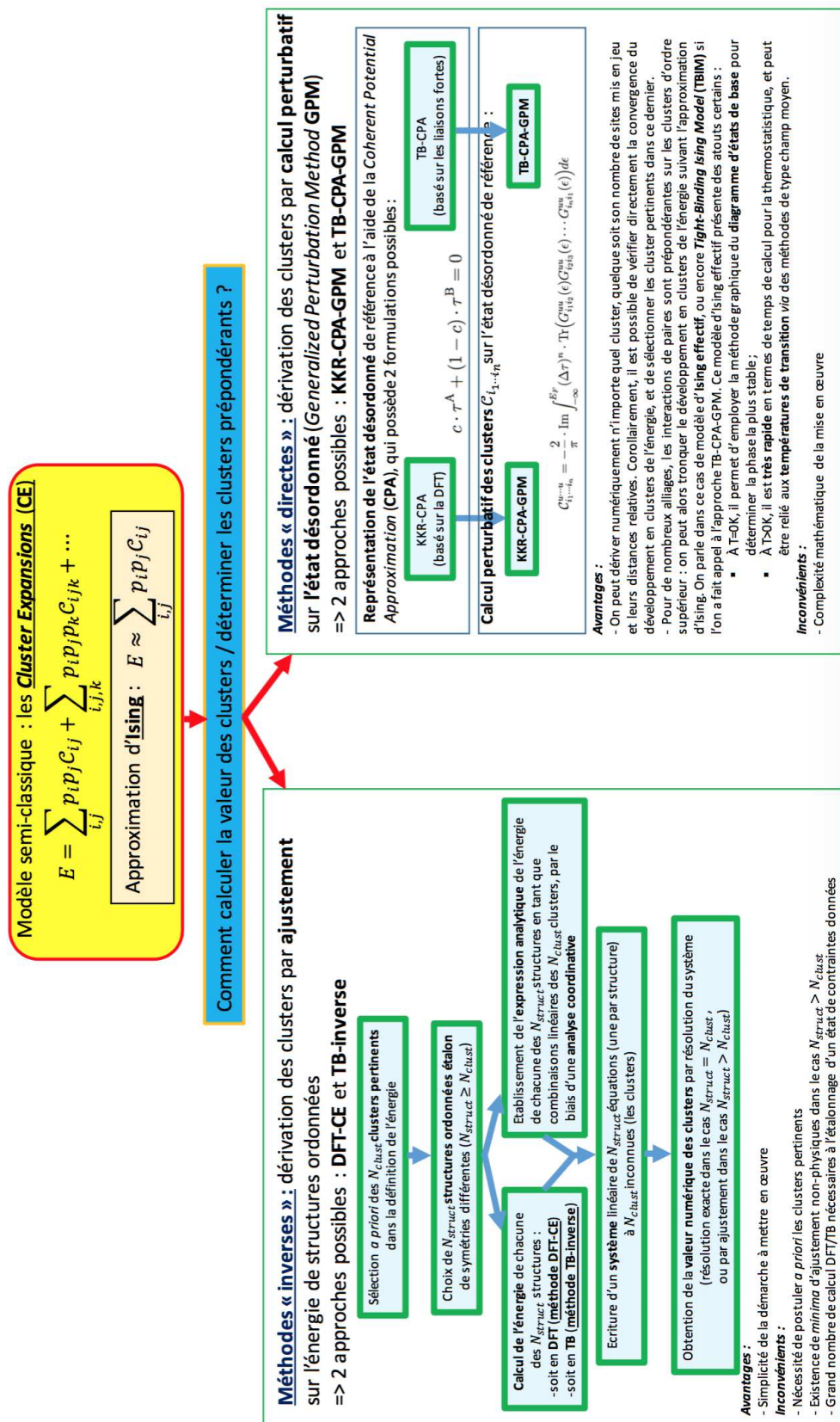


FIGURE 3.5. – Méthode des *Cluster Expansions* (CE) : organigramme-bilan.

## 4. Développement du modèle énergétique

*Ce chapitre consiste en la mise en œuvre de la Méthode des Perturbations Généralisée basée sur une représentation de l'état de désordre interstitiel dans l'Approximation du Potentiel Cohérent en Liaisons Fortes (TB-CPA-GPM), de façon à obtenir un modèle énergétique atomistique, basé sur les interactions effectives entre atomes d'hydrogène, et permettant de caractériser l'ordre chimique H-lacune sur le sous-réseau interstitiel tétraédrique des hydrures de zirconium CFC. Après avoir préalablement paramétrisé l'Hamiltonien de liaisons fortes modélisant la structure électronique du système Zr-H, l'application de la TB-CPA-GPM a révélé une prépondérance des interactions de paires H-H sur les interactions de multiplets d'ordre supérieur (triplets H-H-H et quadruplets H-H-H-H), ainsi que le caractère négligeable de ces interactions de paires au-delà des quatrièmes voisins hydrogène. Le développement multiatomique de l'énergie d'ordre a ainsi pu être réduit à un modèle énergétique de type Ising effectif dérivé des liaisons fortes (Tight-Binding Ising Model TBIM), basé sur les interactions de paires effectives entre atomes d'hydrogène premiers, seconds, troisièmes et quatrièmes voisins, avec une prédominance des interactions de troisième voisinage. Pour valider le TBIM ainsi obtenu (autrement dit, vérifier son aptitude à la caractérisation de l'ordre chimique interstitiel H-lacune), nous avons réalisé des calculs comparatifs d'énergies de structures ordonnées : reconstruction à l'aide du TBIM d'une part, et d'autre part utilisation de méthodes usuelles de structures ordonnées en liaisons fortes (diagonalisation, fraction continue) et en DFT (dans le cadre d'une collaboration avec R. Besson, UMET Lille 1). La démarche a notamment révélé la précision du TBIM quant à la reproduction des séquences énergétiques issues de la DFT, qui ont été par ailleurs interprétées via une analyse de symétries orbitales. Pour clore la démarche de développement du modèle énergétique, nous avons également étudié l'impact des contraintes mécaniques (variations isotrope et axiale des paramètres du réseau de Bravais) sur le TBIM, et interprété les résultats à l'aide de la méthode graphique des états de base.*

---

### Sommaire

4.1	Paramétrisation de l'Hamiltonien de liaisons fortes . . . . .	73
4.1.1	Paramétrisation . . . . .	73



4.1.2	Evaluation de la qualité de la paramétrisation : structure électronique et impact du terme électrostatique. . . . .	74
4.2	Dérivation du TBIM par méthode TB-CPA-GPM . . . . .	76
4.2.1	Mise en œuvre numérique de la TB-CPA-GPM pour le système Zr-H . . . . .	76
4.2.2	Résultats TB-CPA . . . . .	78
4.2.2.1	DOS de la phase désordonnée . . . . .	78
4.2.2.2	Energie de formation de la phase désordonnée : conjecture sur la hiérarchie des interactions multiatomiques . . . . .	79
4.2.3	Résultats TB-CPA-GPM . . . . .	81
4.2.3.1	Dérivation des interactions multiatomiques : visualisation de la prépondérance des interactions de paires . . . . .	81
4.2.3.2	Modèle TBIM . . . . .	85
4.3	Validation du TBIM par calcul comparatif d'énergies de structures ordonnées . . . . .	87
4.3.1	Présentation de la démarche . . . . .	87
4.3.2	Reconstruction des séquences énergétiques à l'aide du TBIM . . . . .	87
4.3.2.1	Stabilité relative des structures ordonnées . . . . .	87
4.3.2.2	Tendance à l'ordre ou à la démixtion : importance de la prise en compte de la concentration locale . . . . .	88
4.3.3	Comparaison aux résultats issus de méthodes de calcul TB de structures ordonnées . . . . .	90
4.3.3.1	Diagonalisation . . . . .	92
4.3.3.2	Fraction continue . . . . .	93
4.3.4	Comparaison à des résultats issus de calculs DFT . . . . .	96
4.4	Interprétation orbitale des stabilités relatives . . . . .	97
4.5	Transférabilité du TBIM en termes de contraintes mécaniques . . . . .	98
4.5.1	Effet d'une contrainte de déformation isotrope sur le TBIM . . . . .	99
4.5.2	Effet d'une contrainte de déformation axiale sur le TBIM . . . . .	102

---

## 4.1. Paramétrisation de l'Hamiltonien de liaisons fortes

### 4.1.1. Paramétrisation

Afin d'appliquer la TB-CPA-GPM au système  $ZrH_c\Box_{2-c}$ , nous avons besoin d'une paramétrisation de l'Hamiltonien de liaisons fortes propre à ce système.

Comme cela a été précisé au §3.4.2.1, les paramètres de l'Hamiltonien TB vont, dans notre approche, décrire uniquement la partie électronique de l'énergie (formulation en  $E_{\text{tot}} = E_{\text{band}} + E_{\text{rep}}$ , avec  $E_{\text{band}}$  décrite en liaisons fortes, et  $E_{\text{rep}}$  un terme de type Born-Mayer dépendant de la concentration).

Dans le cadre de sa thèse [59], A. Dufresne a développé deux paramétrisations de ce type :

- une paramétrisation spécifique au Zr pur CFC (par ajustement sur la structure de bande de Zr pur CFC) ;
- une paramétrisation spécifique au  $ZrH_2$  CFC (par ajustement la DOS de  $ZrH_2$  calculée en DFT avec le logiciel WIEN2k [22]).

La paramétrisation propre au Zr pur fournissait de très bons résultats. En revanche, celle propre à  $ZrH_2$  se révélait de moindre qualité en termes de précision, ce qui s'est avéré être la conséquence d'une erreur numérique dans l'affectation d'un rayon de coupure (dans le module de calcul en fraction continue TB du code d'ajustement).

Après correction, nous avons réactualisé la paramétrisation propre à  $ZrH_2$ , suivant la procédure suivante :

- Les intégrales de saut Zr-Zr, issues de la paramétrisation Zr pur CFC d'A. Dufresne, ont été conservées telles quelles.
- En fixant le niveau d'énergie  $\epsilon_{dZr}$  à 10.6 eV, nous avons procédé au réajustement des niveaux d'énergie  $\epsilon_{sH}$ ,  $\epsilon_{sZr}$ ,  $\epsilon_{pZr}$ , et intégrales de saut Zr-H, à partir de la DOS de  $ZrH_2$  préalablement obtenue en DFT.

De même que dans l'approche initiale d'A. Dufresne, notre paramétrisation présente les caractéristiques suivantes :

- Les intégrales de saut Zr-Zr couplent uniquement les premiers voisins Zr-Zr, de même pour les intégrales de saut Zr-H qui couplent uniquement les premiers voisins Zr-H.
- Les intégrales de saut H-H restent fixées à 0. En effet, la distance interatomique entre deux premiers voisins H-H dans le cristal (égale à 2.41Å) est largement supérieure à la longueur de liaison dans la molécule de dihydrogène (égale à 0.74Å). Les interactions effectives entre atomes d'hydrogène sont donc médiées par le zirconium.
- Les orbitales  $d$  du Zr sont fixées au même niveau d'énergie  $\epsilon_{dZr}$ , autrement dit, on n'effectue pas la discrimination  $e_g/t_{2g}$ .

Enfin, comme indiqué au §3.4.2.1, la dépendance en distances interatomiques des intégrales de saut sera modélisée par une variation exponentielle (cf. équation

Niveaux d'énergie		Intégrales de saut Zr-Zr	
$\epsilon_{sH}$	7.35	$dd\sigma ZrZr$	$-1.03576 \cdot \exp(-2.40 \cdot (a - 4.52)/4.52)$
$\epsilon_{sZr}$	13.0	$dd\pi ZrZr$	$-0.53 \cdot dd\sigma ZrZr$
$\epsilon_{pZr}$	18.0	$dd\delta ZrZr$	$0.10 \cdot dd\sigma ZrZr$
$\epsilon_{dZr}$	10.6	$pd\sigma ZrZr$	$1.17878 \cdot \exp(-2.40 \cdot (a - 4.52)/4.52)$
		$pd\pi ZrZr$	$-0.30 \cdot pd\sigma ZrZr$
		$sd\sigma ZrZr$	$0.74 \cdot pd\sigma ZrZr$
		$pp\sigma ZrZr$	$2.19532 \cdot \exp(-2.40 \cdot (a - 4.52)/4.52)$
		$pp\pi ZrZr$	$-0.10 \cdot pp\sigma ZrZr$
		$ss\sigma ZrZr$	$-0.46 \cdot pp\sigma ZrZr$
		$sp\sigma ZrZr$	$0.66 \cdot pp\sigma ZrZr$

Intégrales de saut H-H		Intégrales de saut Zr-H	
$dd\sigma HH$	0	$dd\sigma ZrH$	0
$dd\pi HH$	0	$dd\pi ZrH$	0
$dd\delta HH$	0	$dd\delta ZrH$	0
$pd\sigma HH$	0	$pd\sigma ZrH$	0
$pd\pi HH$	0	$pd\pi ZrH$	0
$sd\sigma HH$	0	$sd\sigma ZrH$	$-1.997 \cdot \exp(-1.8 \cdot (a - 4.82)/4.82)$
$pp\sigma HH$	0	$pp\sigma ZrH$	0
$pp\pi HH$	0	$pp\pi ZrH$	0
$ss\sigma HH$	0	$ss\sigma ZrH$	$-1.517 \cdot \exp(-1.8 \cdot (a - 4.82)/4.82)$
$sp\sigma HH$	0	$sp\sigma ZrH$	$1.436 \cdot \exp(-1.8 \cdot (a - 4.82)/4.82)$

TABLE 4.1. – Eléments de matrice de l'Hamiltonien TB (en eV) pour un réseau de  $ZrH_c \square_{2-c}$  à réseau-cage de Zr purement CFC, de paramètre de maille  $a$  (en Å).

tion (3.24)) : la référence en paramètre de maille sera prise à 4.52Å (paramètre d'équilibre du Zr pur CFC) pour les intégrales de saut Zr-Zr, et à 4.82Å (paramètre d'équilibre de  $ZrH_2$ ) pour les intégrales de saut Zr-H.

Notre nouvelle paramétrisation est résumée dans le Tableau 4.1.

#### 4.1.2. Evaluation de la qualité de la paramétrisation : structure électronique et impact du terme électrostatique.

A titre comparatif, nous avons tracé sur la Figure 4.1, par rapport à la DOS  $ZrH_2$  de référence en DFT, la DOS obtenue avec l'ancienne paramétrisation d'A. Dufresne (après correction du programme TB), et la DOS obtenue avec notre nouvelle paramétrisation du Tableau 4.1 : notre correction permet amène ainsi à une meilleure reproduction de la structure électronique.

Par ailleurs, au vu de la différence d'électronégativité entre le zirconium ( $\chi_P \approx 1.33$ ) et l'hydrogène ( $\chi_P \approx 2.2$ ), il convient de s'interroger sur l'éventuelle néces-

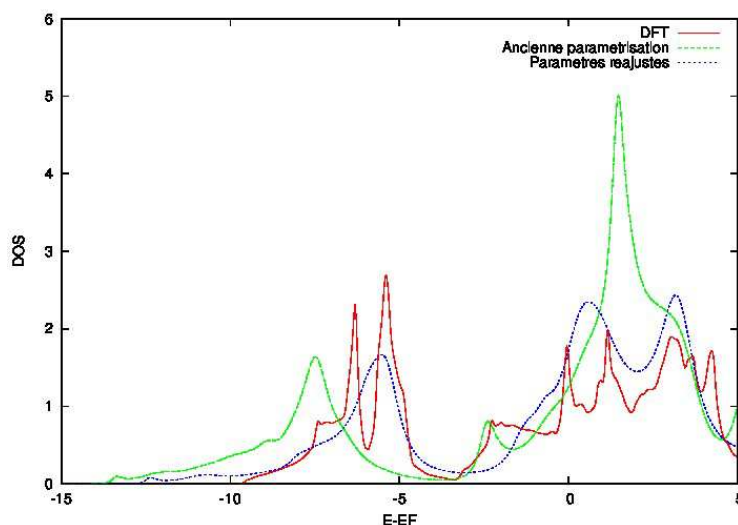


FIGURE 4.1. – Résultats des ajustements sur la DOS de la structure  $\text{ZrH}_2$  (obtenue en DFT avec WIEN2k [22]) : DOS issue de l'ancienne paramétrisation d'A. Dufresne [59], et DOS issue de la nouvelle paramétrisation du Tableau 4.1.

sité de prise en compte d'un terme électrostatique dans l'Hamiltonien.

Dans cette optique, nous avons étudié dans un premier temps l'influence de la répartition H-lacune sur le sous-réseau interstitiel tétraédrique, sur le remplissage électronique au niveau de Fermi, à l'aide de notre potentiel en liaisons fortes. Partant de trois ensembles de structures ordonnées, de même concentration, mais d'ordre chimique interstitiel différent (configurations présentées dans le Tableau 4.2), nous avons calculé les LDOS correspondantes par méthode de la fraction continue, puis déduit les remplissages au niveau de Fermi par intégration. Au vu des résultats obtenus (cf. Tableau 4.3), nous avons pu constater qu'à concentration donnée, l'ordre chimique interstitiel n'induit pas de variation majeure des remplissages orbitaux (différences de l'ordre de quelques centièmes).

Dans un second temps, un calcul en DFT (à l'aide du logiciel VASP) nous a permis de quantifier le terme électrostatique comme étant d'un ordre de grandeur de moins que le terme de bande.

Ces deux arguments nous ont ainsi amenés à négliger le terme d'interaction électrostatique.

On notera enfin que les valeurs du Tableau 4.3 confirment l'aptitude de notre paramétrisation à reproduire le transfert de charge du zirconium vers l'hydrogène, de par la charge légèrement excédentaire sur l'orbitale  $s$  de l'hydrogène, de l'ordre de 1.2 (contre un remplissage sur l'atome de Zr légèrement inférieur à 4).

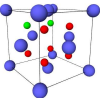
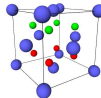
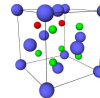
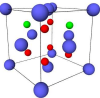
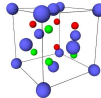
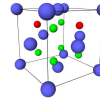
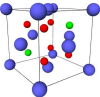
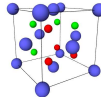
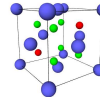
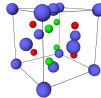
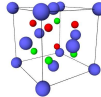
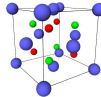
	$c = 0.5$	$c = 1.0$	$c = 1.5$
$A_c$			
$B_c$			
$C_c$			
$D_c$			
$E_c$			
$F_c$			

TABLE 4.2. – Structures ordonnées de  $ZrH_c\Box_{2-c}$  (mailles élémentaires, code couleur : bleu pour Zr, vert pour H, rouge pour lacune atomique  $\Box$ ).

## 4.2. Dérivation du TBIM par méthode TB-CPA-GPM

### 4.2.1. Mise en œuvre numérique de la TB-CPA-GPM pour le système Zr-H

Afin d'appliquer la TB-CPA-GPM au système  $ZrH_c\Box_{2-c}$ , nous avons procédé à la refonte complète d'un code de calcul en TB-CPA-GPM spécifique aux carbures et nitrures interstitiels octaédriques de métaux de transition, précité au §3.5.1 (code relatif à l'article [100]).

Le travail d'adaptation du code au système  $ZrH_c\Box_{2-c}$  a concerné tout particulièrement les éléments ci-après :

- Lors du passage dans l'espace réciproque, la sommation sur les points  $\vec{k}$  de la première zone de Brillouin était effectuée sur un jeu de points spéciaux de la première zone de Brillouin [29]. Cette technique, très rapide en termes de temps de calcul, devient toutefois plus complexe à mettre

	Total	Atome de Zr	Orbitale $d$ du Zr	Orbitale $s$ du Zr	Orbitale $p$ du Zr	Atome de H (moyenne sur non-éq. H)
A <sub>0.5</sub>	4.500	3.914	2.646	0.675	0.593	1.172
B <sub>0.5</sub>	4.500	3.909	2.644	0.674	0.591	1.181
C <sub>0.5</sub>	4.500	3.892	2.623	0.665	0.605	1.215
A <sub>1.0</sub>	5.000	3.802	2.532	0.664	0.607	1.198
B <sub>1.0</sub>	5.000	3.797	2.522	0.665	0.610	1.201
C <sub>1.0</sub>	5.000	3.794	2.542	0.656	0.597	1.206
D <sub>1.0</sub>	5.000	3.786	2.551	0.645	0.590	1.214
E <sub>1.0</sub>	5.000	3.789	2.535	0.657	0.596	1.211
F <sub>1.0</sub>	5.000	3.783	2.491	0.671	0.621	1.217
A <sub>1.5</sub>	5.500	3.678	2.453	0.649	0.575	1.215
B <sub>1.5</sub>	5.500	3.679	2.456	0.652	0.571	1.201
C <sub>1.5</sub>	5.500	3.682	2.492	0.641	0.549	1.212
ZrH <sub>2</sub>	6.000	3.553	2.384	0.646	0.523	1.223

TABLE 4.3. – Remplissages électroniques au niveau de Fermi pour les structures du Tableau 4.2, obtenus à partir de l’Hamiltonien TB par méthode de la fraction continue.

en œuvre si l’on change la symétrie du réseau. Dans la perspective d’une étude de l’influence des contraintes mécaniques sur les potentiels d’Ising, nous avons fait le choix de remplacer cette méthode dite des points spéciaux par une somme sur un très grand nombre de points de la première zone de Brillouin.

- En termes de structure électronique, le métal de transition était traité en considérant uniquement ses orbitales de valence de symétrie  $d$ , et le carbone en considérant uniquement ses orbitales de valence de symétrie  $p$ . Du fait que nos paramètres TB niveaux d’énergie et intégrales de saut pour le système  $ZrH_c\Box_{2-c}$  ont été initialement obtenus par ajustement dans le cadre d’une paramétrisation  $spd$  pour le zirconium (nécessaire pour décrire adéquatement la structure électronique de l’hydrure), nous avons ajouté les orbitales  $s$  et  $p$  au métal de transition dans notre nouveau code CPA, de façon à pouvoir traiter le Zr en  $spd$ . Les orbitales  $p$  de l’élément interstitiel ont par ailleurs été remplacées par des orbitales  $s$ .
- Le code était initialement développé pour une géométrie d’alliage de type réseau-cage CFC pour le métal, avec un sous-réseau interstitiel octaédrique. Le passage d’une géométrie interstitielle octaédrique à une géométrie interstitielle tétraédrique s’est effectuée notamment à travers un changement de coordonnées du réseau de Bravais initial, la reformulation de l’équation auto-cohérente CPA (les préfacteurs  $(c, (1 - c))$  du cas  $MC_c\Box_{1-c}$  [100] ont

été remplacés par  $(c, (2 - c))$  dans le cas  $\text{ZrH}_c\text{□}_{2-c}$ , de façon à retrouver l'équation 3.42), ainsi que le remplacement de la matrice Hamiltonienne projetée sur le vecteur d'onde  $\vec{k}$   $H_{\vec{k}}$  de taille  $10 \times 10$  (réseau-cage de métal CFC, traité en *spd*, avec son sous-réseau interstitiel octaédrique CFC) par une matrice  $H_{\vec{k}}$  de taille  $11 \times 11$  (suivant une démarche similaire à [125] : réseau-cage de métal CFC, avec son sous-réseau interstitiel tétraédrique CS décomposé en deux sous-réseaux CFC).

- Initialement, la procédure de calcul des interactions multiatomiques permettait d'extraire uniquement des interactions de paires : nous avons étendu la démarche aux interactions d'ordre supérieur (triplets et quadruplets).

Le nouveau code nous permettra d'obtenir deux types d'informations : sur la structure électronique (DOS, énergie de bande) de la phase désordonnée de référence (résultats TB-CPA), et sur la valeur des interactions multiatomiques H-H (résultats TB-CPA-GPM).

En outre, l'approche TB-CPA-GPM adoptée ici porte sur l'énergie de bande (cf §3.4.3.3 pour les deux formulations possibles de la TB-CPA-GPM : en énergie totale ou de bande).

## 4.2.2. Résultats TB-CPA

### 4.2.2.1. DOS de la phase désordonnée

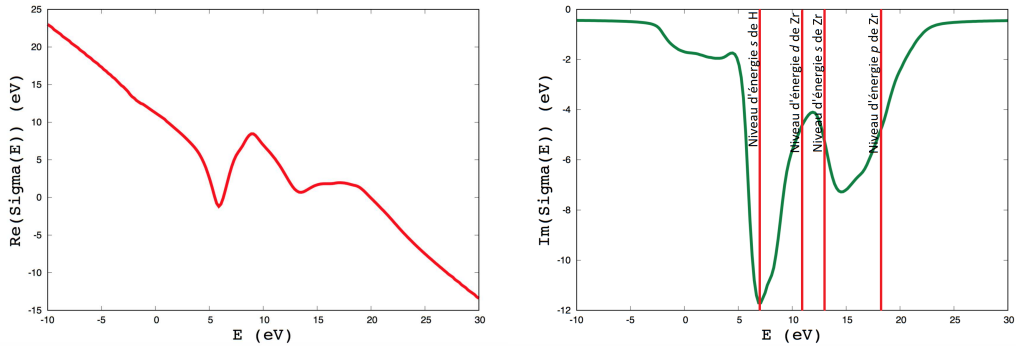


FIGURE 4.2. – Tracés des parties réelle (à gauche) et imaginaire (à droite) du potentiel  $\Sigma(E)$  en fonction de l'énergie  $E$ , pour une concentration  $c = 1.0$ .

La résolution auto-cohérente de l'équation CPA (3.42), pour chaque point  $E$  en énergie, conduit à la détermination du niveau d'énergie interstitiel moyen  $\Sigma(E) \in \mathbb{C}$ , dont on a représenté les parties réelle et imaginaire sur la Figure 4.2. Les paramètres niveaux d'énergie Zr et intégrales de saut Zr-Zr et Zr-H ayant été préalablement fixés au §4.1 (cf. Tableau 4.1), l'Hamiltonien de liaisons fortes  $H$  est alors entièrement déterminé pour chaque point  $E$  en énergie. On peut dès lors déduire la densité d'états électronique de la phase  $\text{ZrH}_c\text{□}_{2-c}$  avec désordre

interstitiel H/ $\square$  par application de la formule (où  $\delta \rightarrow 0$  et  $I$  désigne l'opérateur identité) :

$$n(E) = -\frac{1}{\pi} \cdot \text{Im} \left( \text{Tr} \left( \left( (E + i\delta) \cdot I - H \right)^{-1} \right) \right) \quad (4.1)$$

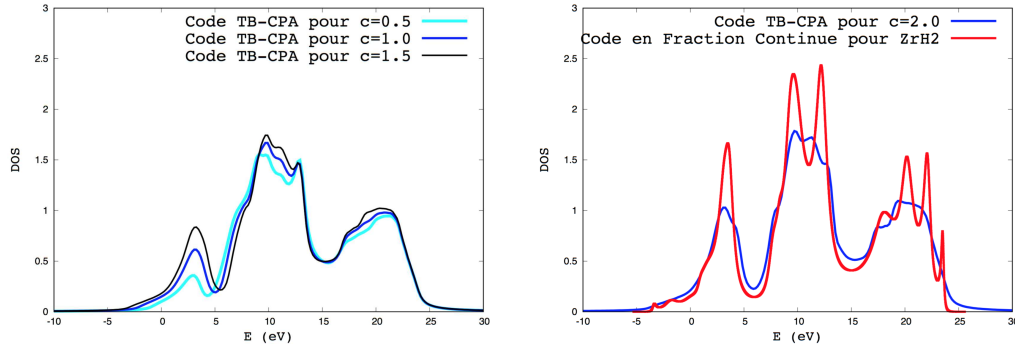


FIGURE 4.3. – DOS du système  $\text{ZrH}_c\square_{2-c}$  avec désordre interstitiel, obtenues à l'aide du code en TB-CPA, pour trois concentrations différentes  $c = 0.5, 1.0$  et  $1.5$  (gauche), et dans le cas limite  $c = 2.0$  avec comparaison avec la méthode de la fraction continue (bas).

Une telle procédure peut être appliquée pour différentes concentrations (cf. Figure 4.3, gauche), laissant apparaître les bandes caractéristiques  $s, d, p$  dans les intervalles respectifs  $[-5 \text{ eV}; 5 \text{ eV}]$ ,  $[5 \text{ eV}; 15 \text{ eV}]$ ,  $[15 \text{ eV}; 25 \text{ eV}]$ , ainsi que dans le cas limite  $c = 2.0$  (cf. Figure 4.3, droite). Dans ce dernier cas (phase stœchiométrique  $\text{ZrH}_2$ ), la comparaison avec la DOS de la même structure, construite par méthode de la fraction continue, s'avère adéquate, et valide notre représentation Hamiltonienne du système  $\text{ZrH}_c\square_{2-c}$  dans le code CPA.

#### 4.2.2.2. Énergie de formation de la phase désordonnée : conjecture sur la hiérarchie des interactions multiatomiques

En employant l'expression intégrale (3.26) de l'énergie de bande en fonction de la DOS, on peut exprimer :

- L'énergie de bande  $\bar{E}(c)$  de la phase  $\text{ZrH}_c\square_{2-c}$  avec désordre interstitiel H/ $\square$  représentée en CPA, en partant de la DOS préalablement calculée au §4.2.2.1 (équation (4.1)).
- L'énergie de bande de  $\text{ZrH}_2$  et de la phase de Zr pur CFC à paramètre de maille  $a = 4.82\text{\AA}$ , respectivement calculées en utilisant les densités d'états de  $\text{ZrH}_2$  (obtenue par inversion puis intégration d'une matrice Hamiltonienne TB de taille  $11 \times 11$ , cf. §4.2.1) et de Zr pur (obtenue par inversion puis intégration d'une matrice  $9 \times 9$ ). Ceci nous permet de déduire l'énergie



de bande de l'état démixé (cf. Tableau 2.2 pour la définition de la démixtion H/□ dans le système  $ZrH_c□_{2-c}$ ) à la concentration  $c$  par application de la formule :

$$E_{\text{band}}(\text{demix}(c)) = \frac{c}{2} \cdot E_{\text{band}}(ZrH_2) + \left(1 - \frac{c}{2}\right) \cdot E_{\text{band}}(Zr \text{ pur}) \quad (4.2)$$

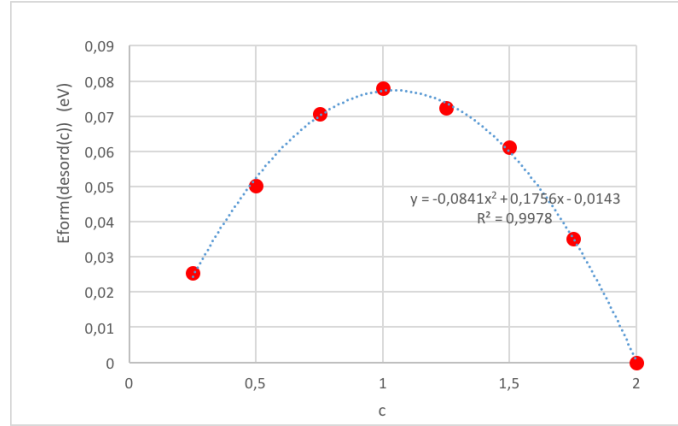


FIGURE 4.4. – Energie de formation de la phase  $ZrH_c□_{2-c}$  avec désordre interstitiel H/□ (représentée en CPA) par rapport à l'état démixé à la concentration  $c$  : profil d'évolution en concentration.

Les quantités  $\bar{E}(c)$  et  $E_{\text{band}}(\text{demix}(c))$  nous permettent alors de déduire l'énergie de formation de la phase  $ZrH_c□_{2-c}$  avec désordre interstitiel H/□ à la concentration  $c$ , par rapport à la phase démixée à la concentration  $c$ , en effectuant la différence :

$$E_{\text{form}}(\text{desord}(c)) = \bar{E}(c) - E_{\text{band}}(\text{demix}(c)) \quad (4.3)$$

L'énergie de formation (4.3) a été tracée sur la Figure 4.4 pour plusieurs valeurs de la concentration  $c$ , révélant un profil parabolique. On peut être surpris par le caractère positif de  $E_{\text{form}}(\text{desord}(c))$  (tendance à la démixtion) : ce point résulte de la définition de l'état démixé, sur laquelle nous reviendrons au §4.3.2.2.

Ce parabolisme, si l'on suppose que les interactions de paires H-H sont faiblement dépendantes de la concentration, laisse conjecturer que ces dernières sont suffisantes à la caractérisation de l'énergie d'ordre : autrement dit, il serait possible, pour décrire l'énergie de bande du système  $ZrH_c□_{2-c}$ , de tronquer le développement multiatomique général issu de la TB-CPA-GPM (équation (3.53)) au modèle TBIM (équation (3.57)). Nous allons fournir ci-après une justification mathématique de cette conjecture, qui reste à vérifier (par calcul perturbatif des interactions multiatomiques et analyse de leurs prépondérance, cf. §4.2.3.1).

L'énergie de bande  $E_{\text{band}}(\text{demix}(c))$  à la concentration  $c$ , qui est, dans le cadre général de la TB-CPA-GPM, une "série polynômiale" de la concentration  $c$  (dont

les coefficients dépendent de  $V_j(c)$ , et donc de  $c$ ), peut se réduire à un “trinôme en  $c$ ” sous l’hypothèse des interactions de paires prépondérantes (modèle TBIM), donné par :

$$E_{\text{band}}(\text{demix}(c)) = \bar{E}(c) - \left(\frac{c}{2}\right)^2 \cdot \sum_j t_{j\text{moy}}^{\text{ZrH}_2} \cdot V_j(c) + \left(\frac{c}{2}\right) \cdot \sum_j t_{j\text{moy}}^{\text{ZrH}_2} \cdot V_j(c = 2.0) \quad (4.4)$$

Dans l’expression (4.4), issue du développement de l’équation (3.57), les quantités  $V_j(c = 2.0)$  correspondent aux interactions de paires calculées dans la limite  $c = 2.0$ , du fait que l’environnement local d’un atome d’hydrogène du *bulk* de la phase démixée est la même que dans la phase  $\text{ZrH}_2$ .

En injectant (4.4) dans (4.3), puis en faisant l’hypothèse selon laquelle les interactions de paires  $V_j(c)$  sont faiblement dépendantes de la concentration  $c$  (autrement dit,  $V_j(c) \approx V_j(c = 2.0) \approx \text{cste}$  pour tout  $j$ ), on constate que l’énergie de formation  $E_{\text{form}}(\text{desord}(c))$  peut s’exprimer sous la forme :

$$E_{\text{form}}(\text{desord}(c)) = A \cdot c \cdot (c - 2), \quad A \in \mathbb{R}$$

avec

$$A = \frac{1}{4} \sum_j t_{j\text{moy}}^{\text{ZrH}_2} \cdot V_j(c = 2.0)$$

Ceci est en accord avec le tracé de la Figure 4.4 (estimation par fit :  $A = -0.0841\text{eV}$  d’après le coefficient de degré 2, et  $A = -0.01756/2 = -0.0878\text{eV}$  d’après le coefficient de degré 1), à l’exception près que la parabole de cette dernière ne passe pas par l’origine : ceci résulte, en pratique, de la dépendance des  $V_j(c)$  en concentration.

Nous allons à présent vérifier notre conjecture (interactions de paires prépondérantes) en dérivant numériquement les interactions multiatomiques (paires, triplets, quadruplets), puis en les comparant en termes d’ordre de grandeur : une telle démarche fait l’objet du §4.2.3.1.

### 4.2.3. Résultats TB-CPA-GPM

#### 4.2.3.1. Dérivation des interactions multiatomiques : visualisation de la prépondérance des interactions de paires

Pour une valeur d’énergie  $E$  donnée, on peut calculer simultanément, pour un cycle CPA effectué à la concentration  $c$  :

— Le remplissage électronique total, obtenu par intégration de la densité

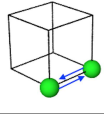
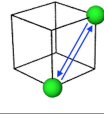
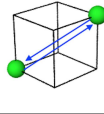
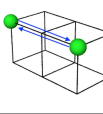
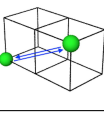
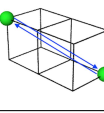
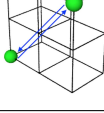
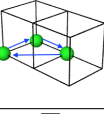
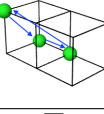
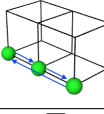
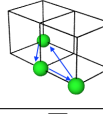
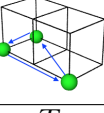
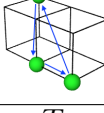
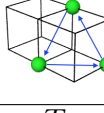
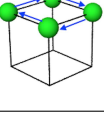
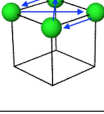
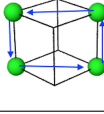
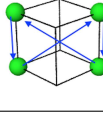
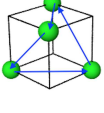
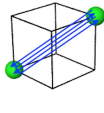
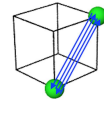
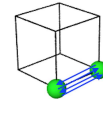
Paires				
	$V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_4$
				
$V_5$	$V_6$	$V_7$		
Triplets				
	$T_1$	$T_2$	$T_3$	$T_4$
				
$T_5$	$T_6$	$T_7$		
Quadruplets				
	$Q_1$	$Q_2$	$Q_3$	$Q_4$
				
$Q_5$	$Q_6$	$Q_7$	$Q_8$	

TABLE 4.4. – Interactions multiatomiques calculées (représentation des interactions de clusters d'atomes d'H sur le sous-réseau interstitiel tétraédrique cubique simple).

d'états électroniques (donnée par la formule 4.1) de l'alliage  $\text{ZrH}_c\text{□}_{2-c}$  avec désordre interstitiel :

$$\text{remp}(E) = \int_{-\infty}^E n(E_1) dE_1 \quad (4.5)$$

— La valeur de l'interaction multiatomique  $\mathcal{C}_{i_1 \dots i_n}^{\text{H} \dots \text{H}}(E)$  entre les  $n$  atomes d'hy-

drogène situés sur les sites interstitiels respectifs  $i_1, \dots, i_n$  (cf. §3.4.3.3) :

$$\begin{aligned} \mathcal{C}_{i_1 \dots i_n}^{\text{H} \dots \text{H}}(E) = & -\frac{2}{\pi} \cdot \text{Im} \int_{-\infty}^E dE_1 \left\{ \frac{1}{(1 - (\epsilon_{\text{H}} - \Sigma(E_1))\bar{G}_{\text{H}}(E_1))\bar{G}_{\text{H}}(E_1))} \right\}^n \\ & \cdot \frac{1}{(N_{\vec{k}})^n} \sum_{\vec{k}_1, \dots, \vec{k}_n} \text{Tr} \left( G_{i_1 i_2}^{\text{HH}}(E_1, \vec{k}_1) \cdot e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}_{i_1 i_2}} \cdot G_{i_2 i_3}^{\text{HH}}(E_1, \vec{k}_2) \cdot e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}_{i_2 i_3}} \dots \right. \\ & \left. \dots \cdot G_{i_n i_1}^{\text{HH}}(E_1, \vec{k}_n) \cdot e^{i\vec{k}_n \cdot \vec{r}_{i_n i_1}} \right) \quad (4.6) \end{aligned}$$

avec  $\bar{G}_{\text{H}}(E_1)$  la fonction de Green du milieu moyen obtenu en sortie de cycle CPA (cf. §3.4.2.3), et  $G_{ij}^{\text{HH}}(E_1, \vec{k}) \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{ij}}$  la valeur de cette fonction projetée sur les sites  $i$  et  $j$ , au point  $\vec{k}$  de la première zone de Brillouin.

On peut alors tracer la dépendance explicite des interactions multiatomiques  $\mathcal{C}_{i_1 \dots i_n}^{\text{H} \dots \text{H}}(E)$  en fonction du remplissage électronique  $\text{remp}(E)$  : la valeur physique des interactions multiatomiques se repère au niveau de Fermi, donné par  $\text{remp}(E_F) = 4.0 + 1.0 \cdot c$  pour la concentration  $c$  considérée. Nous avons effectué cette démarche sur la Figure 4.5, pour les différents types d'interactions multiatomiques présentées dans le Tableau 4.4 :

- interactions de paires  $V_i$  entre atomes d'H  $i$ -èmes voisins ( $i \in \{1, \dots, 7\}$  : du premier au septième voisin),
- interactions de triplets  $T_i$ ,
- interactions de quadruplets  $Q_i$ .

En ce qui concerne les quadruplets, nous avons notamment sélectionné :

- Deux exemples de chemins relatifs à un même cluster et non-équivalents par symétrie : respectivement  $Q_1$  et  $Q_2$ ,  $Q_3$  et  $Q_4$ . La non-équivalence résulte du fait que dans le cadre de la GPM, un cluster  $\mathcal{C}_{i_1 \dots i_n}^{\text{H} \dots \text{H}}$  se définit par deux données (cf. [17]) : l'ensemble ("cluster") de  $n$  sites  $\{i_1, \dots, i_n\}$  et le chemin fermé parcourant ses  $n$  sites.
- Trois exemples de chemins auto-retracés : respectivement  $Q_6$ ,  $Q_7$ , et  $Q_8$ . Bieber et Gautier [18] avaient notamment montré la potentielle importance de ce type d'interactions dans le cas des alliages substitutionnels.

On notera que notre approche TB-CPA-GPM ne permet pas de discriminer les deux types d'interactions de type  $V_3$  (présence ou absence d'un atome de Zr entre les deux H), de même pour les interactions de type  $T_7$  (présence ou absence d'un atome de Zr au barycentre du triplet). La valeur  $V_3$  (respectivement  $T_7$ ) calculée correspond à une moyenne entre interactions " $V_3$  avec Zr médian" et " $V_3$  sans Zr médian" (respectivement " $T_7$  avec Zr médian" et " $T_7$  sans Zr médian"). La discrimination des deux types d'interactions aurait nécessité une paramétrisation du code TB-CPA-GPM plus complexe en termes de symétrie (en particulier, augmentation de la taille de cellule élémentaire, et, par voie de conséquence, de la taille de l'Hamiltonien).

#### 4. Développement du modèle énergétique

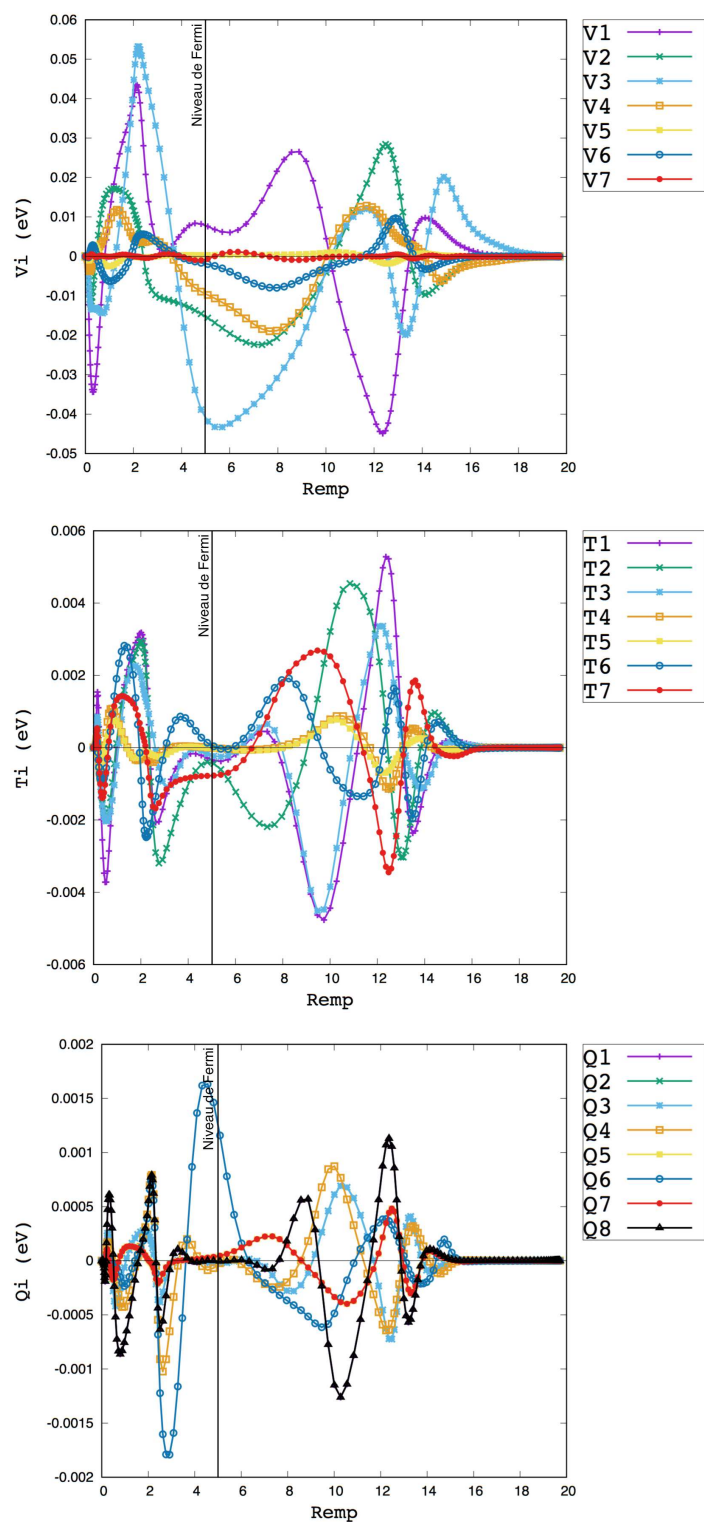


FIGURE 4.5. – Tracés, en fonction du remplissage électronique, des interactions de paires (haut), de triplets (milieu) et de quadruplets (bas) représentées dans le Tableau 4.4 : pour les quadruplets, les courbes Q2 et Q3, Q5 et Q7, Q1 et Q8 apparaissent superposées. Calculs effectués à concentration  $c = 1.0$ , pour 3280 points  $\vec{k}$  et 200 points en énergie.

En termes de résultats (cf. Figure 4.5), la comparaison des échelles en ordonnées permet de visualiser la nette prépondérance des interactions de paires entre proches voisins (amplitudes maximales des  $V_i$  de l'ordre de 0.1 eV) par rapport aux interactions de triplets (amplitudes maximales de l'ordre de 0.01 eV) et de quadruplets (amplitude maximales de l'ordre de 0.0035 eV). Parmi les interactions de quadruplets auto-retracées,  $Q_6$  présente une amplitude en ordonnées plus large que celle des autres quadruplets, mais reste négligeables vis-à-vis des  $V_1, V_2, V_3$  et  $V_4$ . Enfin, les interactions de paires d'ordre strictement supérieur à 4 ( $V_i$  tels que  $i > 4$ ) apparaissent comme négligeables par rapport aux  $V_1, V_2, V_3$  et  $V_4$ .

On peut ainsi en conclure que l'hypothèse des interactions de paires prépondérantes (hypothèse (3.56) du §3.4.3.3) est valable pour le système  $ZrH_c\Box_{2-c}$ , ce qui confirme la conjecture du §4.2.2.2. On peut donc modéliser l'énergie de ce dernier à l'aide d'un modèle TBIM (modèle d'Ising effectif dérivé des liaisons fortes par méthode TB-CPA-GPM), qui prendra en compte les interactions de paires effectives H-H entre premiers voisins  $V_1$ , seconds voisins  $V_2$ , troisièmes voisins  $V_3$ , et quatrièmes voisins  $V_4$ .

#### 4.2.3.2. Modèle TBIM

Dans notre modèle TBIM tronqué aux quatrièmes voisins H-H, l'énergie de bande d'une configuration ordonnée  $X_c$ , caractérisée par les nombres moyens respectifs  $t_{1\text{moy}}^{X_c}, t_{2\text{moy}}^{X_c}, t_{3\text{moy}}^{X_c}, t_{4\text{moy}}^{X_c}$  de premier, seconds, troisièmes et quatrièmes voisins hydrogène d'un atome d'hydrogène du réseau, s'exprime par (par analogie avec l'équation (3.57)) :

$$E_{\text{band}}(X_c) = \bar{E}(c) - \left(\frac{c}{2}\right)^2 \cdot \sum_{j=1}^4 t_{j\text{moy}}^{\text{ZrH}_2} \cdot V_j(c) + \left(\frac{c}{2}\right) \cdot \sum_{j=1}^4 t_{j\text{moy}}^{X_c} \cdot V_j(c) \quad (4.7)$$

Afin de pouvoir appliquer numériquement la formule (4.7), il convient d'en expliciter chacun des termes.

L'énergie de bande du milieu désordonné de référence représenté en CPA,  $\bar{E}(c)$ , a déjà été calculée au §4.2.2.2 pour plusieurs valeurs de la concentration. Par une simple analyse géométrique, on déduit facilement :  $t_{1\text{moy}}^{\text{ZrH}_2} = 6$ ,  $t_{2\text{moy}}^{\text{ZrH}_2} = 12$ ,  $t_{3\text{moy}}^{\text{ZrH}_2} = 8$ , et  $t_{4\text{moy}}^{\text{ZrH}_2} = 6$ . Enfin, les valeurs de  $V_j(c)$  sont déduites en lançant notre code de calcul en TB-CPA-GPM pour plusieurs valeurs de la concentration  $c$  : les résultats obtenus, consignés dans le Tableau 4.5, sont représentés graphiquement sur la Figure 4.6.

L'évolution des potentiels d'interaction de paire en fonction de la concentration (Figure 4.6) nous permet d'aboutir aux conclusions suivantes :

- En valeur absolue, l'interaction de paires entre troisièmes voisins H-H,  $V_3$ , est prédominante : les phénomènes de mise en ordre H/ $\Box$  sur le sous-

$c$	$V_1$ (meV)	$V_2$ (meV)	$V_3$ (meV)	$V_4$ (meV)
0.250	1.97	-9.18	-67.32	-16.41
0.500	3.46	-12.96	-67.12	-14.49
0.750	4.81	-15.67	-65.42	-13.64
1.000	6.71	-17.29	-60.97	-11.48
1.250	8.77	-18.16	-55.56	-8.68
1.500	10.77	-18.65	-50.37	-5.61
1.750	12.58	-19.12	-45.98	-2.16
2.000	14.23	-19.62	-42.74	2.03

TABLE 4.5. – Valeurs des interactions de paires entre premiers, seconds, troisièmes et quatrièmes voisins hydrogène, en fonction de la concentration  $c$  (5000 points en énergie et 29060 points  $\vec{k}$ , pour une précision optimale).

réseau interstitiel CS sont donc régis par cette interaction, du reste fortement stabilisante ( $V_3 < 0$ ).

- Les signes  $V_1 > 0$  et  $V_2 < 0$ ,  $V_3 < 0$ ,  $V_4 < 0$  traduisent la tendance d'un atome d'H à s'entourer, sur le sous-réseau interstitiel CS, de lacunes aux premiers voisinages, et d'hydrogène aux seconds, troisièmes et quatrièmes voisinages.

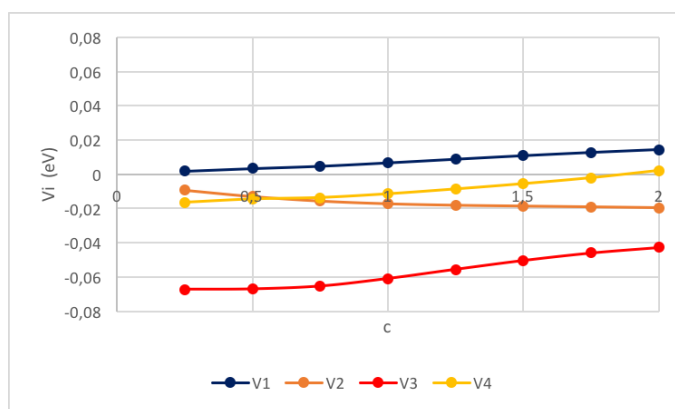


FIGURE 4.6. – Evolution des interactions de paires  $V_i$  en fonction de la concentration  $c$  en hydrogène (données du Tableau 4.5).

Afin de vérifier l'aptitude du TBIM nouvellement obtenu à la caractérisation de l'ordre chimique H/ $\square$  sur le sous-réseau interstitiel tétraédrique, nous allons procéder à une validation par calcul comparatif d'énergies de structures ordonnées : cette démarche fait l'objet du §4.3.

## 4.3. Validation du TBIM par calcul comparatif d'énergies de structures ordonnées

### 4.3.1. Présentation de la démarche

Avant d'utiliser le modèle TBIM dérivé au §4.2.3.2 pour des approches thermostatiques, il convient de vérifier son aptitude à la caractérisation de l'ordre chimique H/ $\square$  sur le sous-réseau interstitiel tétraédrique. Autrement dit, nous devons étudier la capacité du TBIM à classer, en termes de stabilité relative, différentes phases ordonnées de même concentration mais de symétries différentes.

La démarche de validation va consister à calculer de façon comparative la séquence énergétique des ensembles de structures ordonnées  $X_c$  figurant dans le Tableau 4.2 (trois ensembles de structures ordonnées de différentes symétries pour chaque concentration  $c = 0.5$ ,  $c = 1.0$  et  $c = 1.5$ ) :

- d'une part, en modèle TBIM, par application de la formule (4.7) (on aura préalablement effectué une analyse de voisinage H-H pour déterminer les coefficients  $\{t_{1\text{moy}}^{X_c}\}_{j=1,2,3,4}$  propres à chaque structure ordonnée  $X_c$  considérée) ;
- d'autre part, par le biais de méthodes de structures ordonnées TB (exposées au §3.4.2.2 : diagonalisation, fraction continue) et DFT (dans le cadre d'une collaboration avec Rémy Besson, chercheur à l'UMET Lille 1).

### 4.3.2. Reconstruction des séquences énergétiques à l'aide du TBIM

#### 4.3.2.1. Stabilité relative des structures ordonnées

Pour pouvoir reconstruire à l'aide du TBIM les séquences énergétiques associées aux structures du Tableau 4.2, il convient en premier lieu de déterminer les coefficients  $\{t_{j\text{moy}}^{X_c}\}_{j=1,2,3,4}$  spécifiques à chaque structure ordonnée  $X_c$ , représentant les nombres moyens respectifs de premier, second, troisième et quatrième voisins hydrogène d'un atome d'hydrogène de la structure  $X_c$  (cf §4.2.3.2). Une telle démarche, réalisée au moyen d'un programme d'analyse de voisinage sur le sous-réseau interstitiel, nous permet d'aboutir aux résultats consignés dans le Tableau 4.6.

En injectant les valeurs des  $\{t_{1\text{moy}}^{X_c}\}_{j=1,2,3,4}$  dans la formule (4.7), on peut alors calculer la valeur numérique de l'énergie de bande en TBIM de chacune des structures du Tableau 4.2 (cf. Tableau 4.7), puis tracer les séquences énergétiques correspondantes (cf. points bleus de la Figure 4.7).



#### 4. Développement du modèle énergétique

$X_c$	$t_{1\text{moy}}^{X_c}$	$t_{2\text{moy}}^{X_c}$	$t_{3\text{moy}}^{X_c}$	$t_{4\text{moy}}^{X_c}$	Equivalences entre atomes d'H
A <sub>0.5</sub>	2	0	0	6	H tous éq.
B <sub>0.5</sub>	0	4	0	6	H tous éq.
C <sub>0.5</sub>	0	0	8	6	H tous éq.
A <sub>1.0</sub>	4	4	0	6	H tous éq.
B <sub>1.0</sub>	3	6	0	6	2 types d'H non éq.
C <sub>1.0</sub>	3	4	4	6	2 types d'H non éq.
D <sub>1.0</sub>	2	4	8	6	H tous éq.
E <sub>1.0</sub>	2	6	4	6	3 types d'H non éq.
F <sub>1.0</sub>	0	12	0	6	H tous éq.
A <sub>1.5</sub>	14/3	8	16/3	6	2 types d'H non éq.
B <sub>1.5</sub>	4	28/3	16/3	6	3 types d'H non éq.
C <sub>1.5</sub>	4	8	8	6	H tous éq.

TABLE 4.6. – Nombre moyen de voisins hydrogène de l'atome d'hydrogène au sein de chaque structure ordonnée  $X_c$  du Tableau 4.2.

$X_c$	A <sub>0.5</sub>	B <sub>0.5</sub>	C <sub>0.5</sub>	A <sub>1.0</sub>
$E_{\text{band}}(X_c)$ (eV)	28.032061	28.017371	27.896091	27.744377
$X_c$	B <sub>1.0</sub>	C <sub>1.0</sub>	D <sub>1.0</sub>	E <sub>1.0</sub>
$E_{\text{band}}(X_c)$ (eV)	27.723729	27.619079	27.493781	27.598431
$X_c$	F <sub>1.0</sub>	A <sub>1.5</sub>	B <sub>1.5</sub>	C <sub>1.5</sub>
$E_{\text{band}}(X_c)$ (eV)	27.661785	27.222957	27.198922	27.116832

TABLE 4.7. – Energies de bande reconstruites à l'aide du modèle TBIM.

#### 4.3.2.2. Tendence à l'ordre ou à la démixtion : importance de la prise en compte de la concentration locale

La notion d'énergie de formation d'une phase donnée par rapport à l'état démixé à la concentration correspondante a été préalablement introduite au §4.2.2.2. Cette quantité, qui permet d'évaluer la tendance à l'ordre (motif périodique H/□) ou à la démixtion (séparation de phase H/□) sur le sous-réseau interstitiel CS (*cf.* Tableau 2.2), se définit, pour une structure ordonnée  $X_c$  donnée, par :

$$E_{\text{form}}(X_c) = E_{\text{band}}(X_c) - E_{\text{band}}(\text{demix}(c)) \quad (4.8)$$

### 4.3. Validation du TBIM par calcul comparatif d'énergies de structures ordonnées

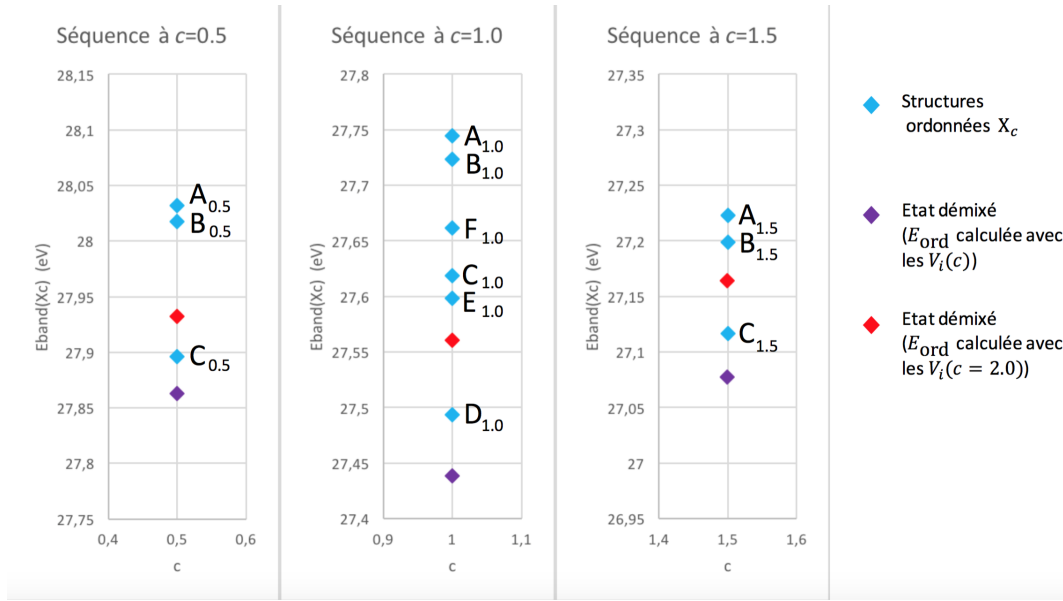


FIGURE 4.7. – Séquences énergétiques reconstruites en TBIM (points bleus), et position relative de l'état démixé à la concentration correspondante, calculé suivant deux approches différentes : énergie d'ordre exprimée à l'aide des  $V_i$  à la concentration  $c$  (point violet : tendance à la démixtion), énergie d'ordre exprimée à l'aide des  $V_i$  à la concentration limite  $c = 2.0$  (point rouge : tendance à l'ordre).

Pour écrire l'expression de  $E_{\text{band}}(\text{demix}(c))$  en TBIM, deux approches sont possibles :

$$E_{\text{band}}(\text{demix}(c)) = \bar{E}(c) - \left(\frac{c}{2}\right)^2 \cdot \sum_j t_{j\text{moy}}^{\text{ZrH}_2} \cdot V_j(c) + \left(\frac{c}{2}\right) \cdot \sum_j t_{j\text{moy}}^{\text{ZrH}_2} \cdot V_j(c) \quad (4.9)$$

ou

$$E_{\text{band}}(\text{demix}(c)) = \bar{E}(c) - \left(\frac{c}{2}\right)^2 \cdot \sum_j t_{j\text{moy}}^{\text{ZrH}_2} \cdot V_j(c) + \left(\frac{c}{2}\right) \cdot \sum_j t_{j\text{moy}}^{\text{ZrH}_2} \cdot V_j(c = 2.0) \quad (4.10)$$

La première approche (équation (4.9) néglige les variations de concentration locale (expression de l'énergie d'ordre à l'aide des  $V_j(c)$ ) : ceci présuppose une faible dépendance des interactions de paires en concentration. L'équation (4.10) (identique à l'expression (4.4) préalablement utilisée au §4.2.2.2), quant à elle, prend en compte le fait que l'environnement local d'un atome d'hydrogène du *bulk* de la phase démixée est le même que dans la phase  $\text{ZrH}_2$  (expression de l'énergie d'ordre à l'aide des  $V_j(c = 2.0)$  calculés dans la limite  $c = 2.0$ ).

Le résultat, suivant chacun des deux modes de calcul, est présenté sur la Figure 4.7 (points violets pour l'équation (4.9), points rouges pour l'équation (4.10)), et aboutit aux conclusions suivantes :

- L'équation (4.9) révèle une tendance générale du système à la démixtion (toutes les phases ordonnées considérées possèdent une énergie supérieure à celle de la phase démixée). Ce résultat apparaît comme quelque peu contradictoire, au vu de la stabilité thermodynamique de plusieurs structures de concentrations  $c < 2.0$  : phase  $\gamma$  à  $c = 1.0$ , qui correspond à notre structure  $D_{1.0}$  avec une distorsion axiale (stabilité thermodynamique potentielle d'après l'expérience [102], confirmée par la DFT [51]), phase  $\delta$  stable thermodynamiquement de concentration  $1.44 < c < 1.66$  [195], structure ordonnée  $C_{1.5}$  stable d'après la DFT [15]. De telles données bibliographiques impliquent une miscibilité hydrogène-lacune au sein du sous-réseau interstitiel, et infirment la tendance à la démixtion obtenue.
- L'équation (4.10), qui prend en compte les phénomènes de concentration locales, révèle quant à elle, par rapport à l'état démixé, une nette tendance à la stabilité pour les phases  $C_{0.5}$ ,  $D_{1.0}$  et  $C_{1.5}$ , les autres phases possédant une énergie supérieure à l'état démixé. L'approche met ainsi en évidence une formation préférentielle des trois phases ordonnées précitées, aux concentrations respectives  $c = 0.5$ ,  $1.0$  et  $1.5$ .

De tels résultats attestent de la validité de l'expression (4.10) pour le calcul de l'énergie de bande de la phase démixée en TBIM, et invalident l'expression (4.9). Ceci souligne notamment l'importance de la prise en compte de la dépendance des interactions de paires  $V_j$  en concentration (du reste prédictible au vu de la dépendance non-négligeable des  $V_j(c)$  en concentration sur le graphe de la Figure 4.6) et des phénomènes de concentration locale : ce point important sera à retenir lors de l'implémentation d'approches thermostatistiques pour notre TBIM (cf. chapitre 5).

Le graphe de l'énergie de formation par rapport à l'état démixé, calculée en TBIM pour chacune des structures du Tableau 4.2, est représenté sur la Figure 4.8. Le calcul a été réalisé par application de la formule (4.8) : pour chaque structure ordonnée  $X_c$ ,  $E_{\text{band}}(X_c)$  a été extraite du Tableau 4.7, et  $E_{\text{band}}(\text{demix}(c))$  résulte de l'application de la formule correcte (4.10).

### 4.3.3. Comparaison aux résultats issus de méthodes de calcul TB de structures ordonnées

Nous allons à présent comparer les séquences énergétiques reconstruites en TBIM au §4.3.2, aux mêmes séquences énergétiques calculées cette fois par méthodes liaisons fortes de structures ordonnées (cf. §3.4.2.2 : diagonalisation et fraction continue).

4.3. Validation du TBIM par calcul comparatif d'énergies de structures ordonnées

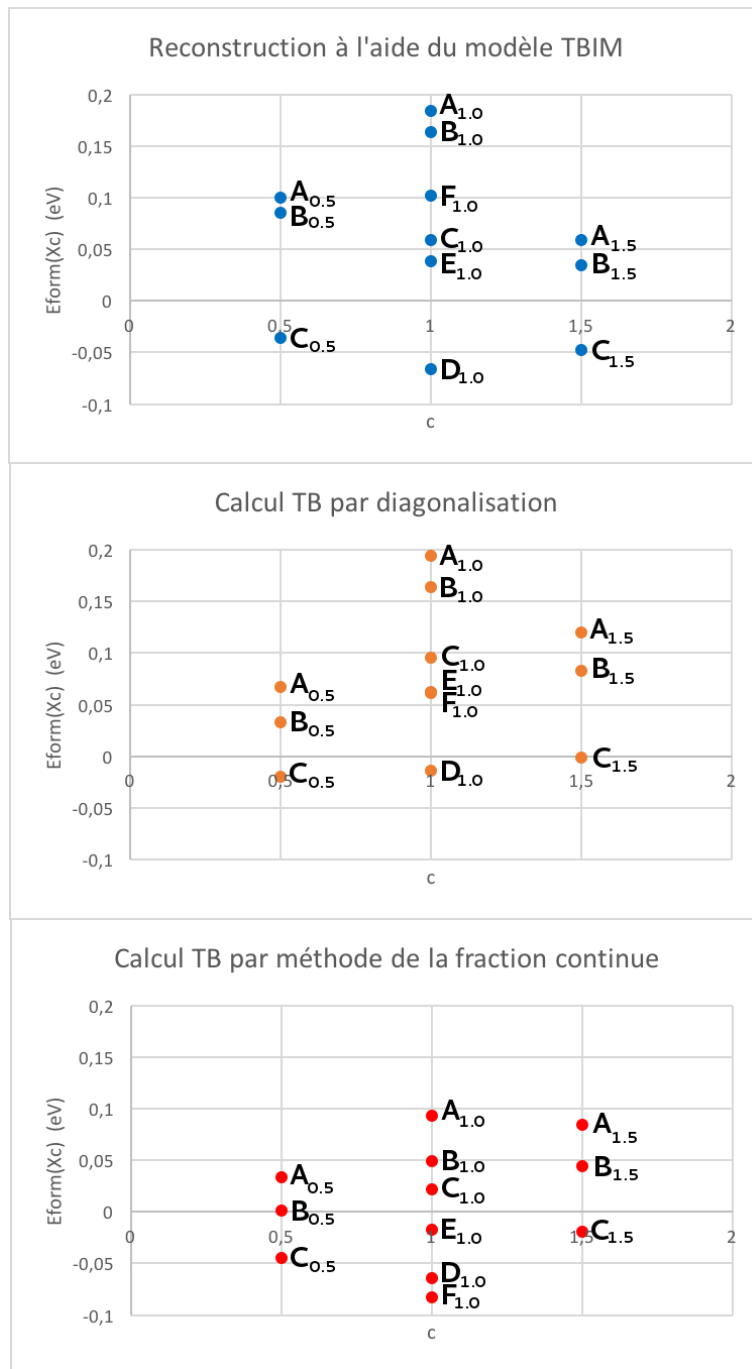


FIGURE 4.8. – Energies de formation par rapport à l'état démixé, suivant trois méthodes différentes : reconstruction à partir du modèle TBIM en faisant appel aux  $V_i(c = 2.0)$  pour la phase démixée (haut), diagonalisation des Hamiltoniens TB (milieu), méthode TB de la fraction continue (bas).

### 4.3.3.1. Diagonalisation

En diagonalisant l'Hamiltonien TB suivant la méthode décrite au §3.4.2.2, on obtient les énergies de bande consignées dans le Tableau 4.8. Les tailles des matrices TB utilisées correspondent à une décomposition :

- du réseau-cage Zr CFC de paramètre de maille  $a$  en 4 réseaux cubiques simples de paramètre de maille  $a$ ,
- du réseau interstitiel CS de paramètre de maille  $a/2$  en 8 réseaux cubiques simples de paramètre de maille  $a$ .

$X_c$	$E_{\text{band}}(X_c)$ (eV)	Taille des matrices $H_{\vec{k}}$ à diagonaliser
Zr pur	28.48003	$36 \times 36$
A <sub>0.5</sub>	28.13078	$38 \times 38$
B <sub>0.5</sub>	28.097225	$38 \times 38$
C <sub>0.5</sub>	28.04450	$38 \times 38$
A <sub>1.0</sub>	27.841465	$40 \times 40$
B <sub>1.0</sub>	27.81171	$40 \times 40$
C <sub>1.0</sub>	27.74350	$40 \times 40$
D <sub>1.0</sub>	27.63428	$40 \times 40$
E <sub>1.0</sub>	27.710205	$40 \times 40$
F <sub>1.0</sub>	27.70962	$40 \times 40$
A <sub>1.5</sub>	27.35205	$42 \times 42$
B <sub>1.5</sub>	27.31502	$42 \times 42$
C <sub>1.5</sub>	27.23110	$42 \times 42$
ZrH <sub>2</sub>	26.815965	$44 \times 44$

TABLE 4.8. – Energies de bande obtenues par diagonalisation de l'Hamiltonien TB.

Pour chaque structure ordonnée  $X_c$ , le calcul de l'énergie de formation par rapport à l'état démixé en liaisons fortes est réalisé par application de la formule (4.8), dans laquelle :

- $E_{\text{band}}(X_c)$  est extraite du Tableau 4.8;
- $E_{\text{band}}(\text{demix}(c))$  est calculée par application de la formule (4.2) dans laquelle  $E_{\text{band}}(\text{Zr pur})$  et  $E_{\text{band}}(\text{ZrH}_2)$  sont extraites du Tableau 4.8.

Les résultats sont présentés sur la Figure 4.8.

La comparaison entre énergies de formation résultant de la diagonalisation et énergies de formation reconstruites en TBIM révèle que l'ordre énergétique des séquences est respecté, à deux exceptions près :

- A  $c = 1.5$ , les phases C<sub>1.5</sub> et démixée sont quasi-identiques en énergie d'après la diagonalisation, ce qui n'est pas le cas lors de la reconstruction TBIM où C<sub>1.5</sub> est plus stable que la phase démixée.
- A  $c = 1.0$ , la position de la phase F<sub>1.0</sub> n'est pas la même selon que l'on considère le résultat du TBIM ou de la diagonalisation.

### 4.3. Validation du TBIM par calcul comparatif d'énergies de structures ordonnées

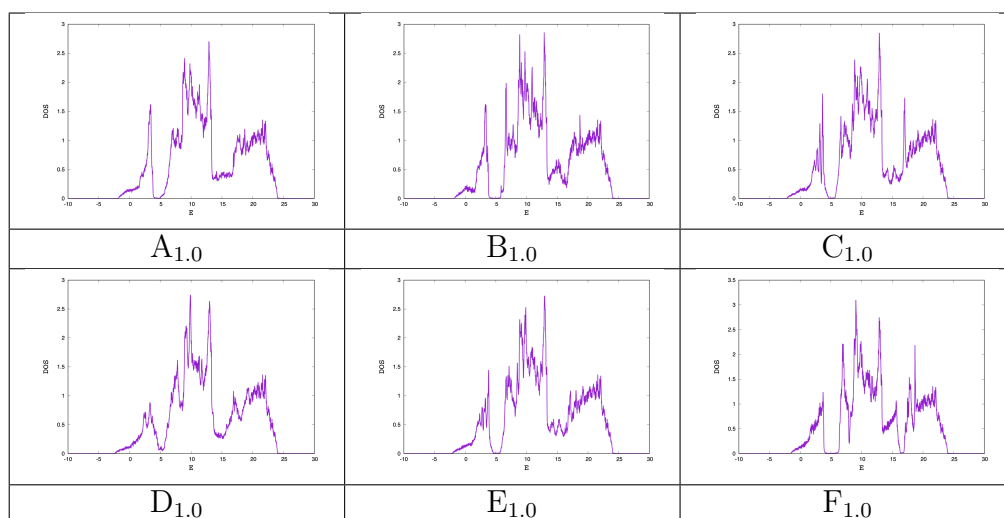


TABLE 4.9. – DOS des structures à  $c = 1.0$  du Tableau 4.2, obtenues par inversion de la matrice  $40 \times 40$  TB, pour 5000 points en énergie.

Ce dernier point peut être aisément justifié en notant la structure électronique très particulière de la configuration  $F_{1.0}$  (géométrie de type blende), qui génère des imprécisions dans le calcul liaisons fortes. En effet, si l'on compare la phase  $F_{1.0}$  à ses homologues à  $c = 1.0$  (cf. DOS du Tableau 4.9, obtenues par inversion des matrices TB, suivant la méthode décrite au §3.4.2.2), on constate que sa DOS possède un gap nettement prononcé aux alentours de 5 eV, et un second gap plus petit aux alentours de 16.5 eV : de telles caractéristiques génèrent ainsi des imprécisions dans le calcul en liaisons fortes.

#### 4.3.3.2. Fraction continue

$X_c$	Zr pur	$A_{0.5}$	$B_{0.5}$	$C_{0.5}$	$A_{1.0}$	$B_{1.0}$	$C_{1.0}$
$E_{\text{band}}(X_c)$ (eV)	28.4736	28.103	28.0695	28.024	27.756	27.713	27.6855
$X_c$	$D_{1.0}$	$E_{1.0}$	$F_{1.0}$	$A_{1.5}$	$B_{1.5}$	$C_{1.5}$	ZrH <sub>2</sub>
$E_{\text{band}}(X_c)$ (eV)	27.5995	27.647	27.581	27.343	27.302	27.2395	26.8535

TABLE 4.10. – Energies de bande obtenues par méthode de la fraction continue.

En appliquant cette fois la méthode de la fraction continue décrite au §3.4.2.2 pour calculer l'énergie de bande des structures ordonnées, on obtient les résultats figurant dans le Tableau 4.10. Les énergies de formation correspondantes sont présentées sur la Figure 4.8.

On constate que les résultats sont peu cohérents, d'une part avec ceux obtenus en TBIM, mais aussi avec ceux obtenus par diagonalisation, au point de vue :

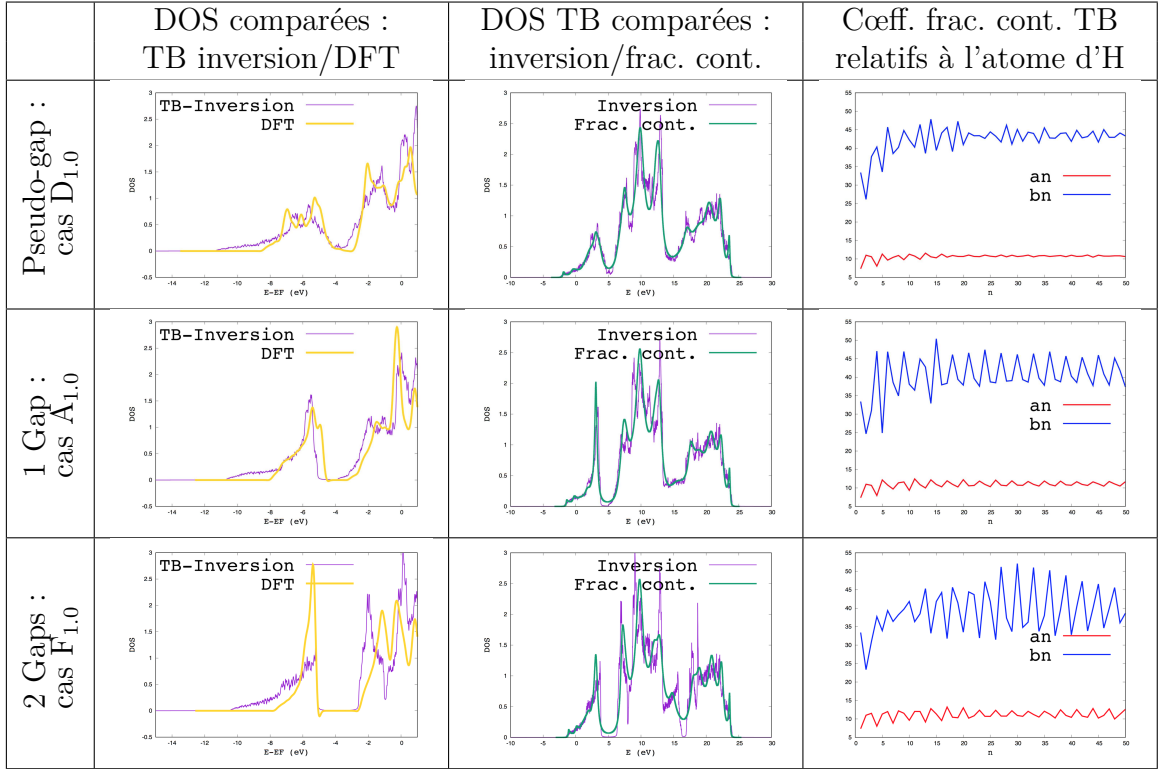


TABLE 4.11. – Lien entre l'allure du (des) gap(s) de la DOS et le comportement asymptotique des coefficients de la fraction continue en liaisons fortes (DOS DFT fournies par R. Besson).

- de l'écart énergétique entre deux phases consécutives au sein d'une même séquence,
- de la position de la phase  $F_{1,0}$ , qui apparaît comme la plus stable ici.

Une telle différence se justifie par la terminaison de la fraction continue : le prolongement constant utilisé dans notre approche, décrit au §3.4.2.2 ( $a_l$  moyen et  $b_l$  maximal), se révèle insuffisant à la description correcte du gap des DOS au voisinage de 5 eV : il s'avère nécessaire d'utiliser un prolongement abélien.

Cette influence de la terminaison se visualise aisément en comparant l'allure des gaps des DOS avec le comportement asymptotique des coefficients, comme cela est réalisé sur le Tableau 4.11.

Nous avons utilisé ici 3 cas représentatifs :

- La présence d'un pseudo-gap (pas d'annulation nette de la DOS) : cas de la phase  $D_{1,0}$ .
- La présence d'un gap : cas de la phase  $A_{1,0}$ .
- La présence de deux gaps, dont l'un est prononcé : cas de la phase  $F_{1,0}$ .

En premier lieu, l'allure du gap situé aux alentours de 5 eV obtenue par inversion de l'Hamiltonien TB est confirmée par les tracés DFT (logiciel VASP [95–98]) fournis par R. Besson (première colonne, en unités  $E - E_F$ ) : caractère de pseudo-

gap pour  $D_{1.0}$ , gap franc pour  $A_{1.0}$ , et gap très prononcé pour  $F_{1.0}$ .

En regardant à présent la deuxième colonne, qui met en comparaison les DOS TB obtenues par méthode d'inversion et celles obtenues par méthode de la fraction continue, on constate que ces gaps ne sont pas reproduits correctement par le calcul en fraction continue. En effet, contrairement à leurs homologues issues de l'inversion TB, les DOS obtenues par méthode de la fraction continue ne présentent pas de zone d'annulation aux alentours de 5 eV dans le cas des phases  $A_{1.0}$  et  $F_{1.0}$ , et aux alentours de 16.5 eV dans le cas de la phase  $F_{1.0}$ .

En mettant à présent en relation le comportement asymptotique des coefficients de la fraction continue TB relatifs à l'atome d'H, tracé sur la troisième colonne, et la forme des gaps observée dans sur les tracés de la première colonne (DFT et inversion TB), on constate que :

- Le caractère de pseudo-gap (phase  $D_{1.0}$ ) se traduit par une faible amplitude d'oscillation des coefficients : convergence pour  $a_l$ , quasi-convergence pour  $b_l$ .
- Le caractère de gap (phase  $A_{1.0}$ ) se traduit par une oscillation nette, d'amplitude marquée, et quasi-périodique des coefficients.
- Pour la phase  $F_{1.0}$ , le caractère marqué du gap se traduit par une forte amplitude d'oscillation des coefficients. La présence du second petit gap, visible aux alentours de 16.5 eV sur la DOS TB inversion de la deuxième colonne, se matérialise par une allure d'oscillation des coefficients proche du phénomène de battement, en cohérence avec [177].

Pour conclure, notre algorithme de calcul par récursion des coefficients de la fraction continue est correct, puisqu'il fournit des résultats cohérents avec l'allure des DOS obtenues par diagonalisation de l'Hamiltonien TB. C'est en revanche la technique de terminaison de cette fraction continue qui se révèle être inappropriée : il conviendrait de faire usage des fonctions abéliennes (cf. [177]) pour améliorer la précision (en vue d'une meilleure qualité de la reproduction des gaps), et rendre ainsi l'algorithme de calcul en fraction continue apte à la reconstruction des séquences énergétiques.

On retiendra ainsi que notre technique actuelle de terminaison de la fraction continue ( $a_l$  moyen et  $b_l$  maximal) est trop imprécise pour caractériser l'ordre chimique interstitiel, mais a toutefois permis d'approcher correctement la DOS de  $ZrH_2$  dans la procédure d'ajustement du §4.1.

Bien que le calcul en fraction continue nécessite des améliorations supplémentaires pour pouvoir être exploitable, notre modèle TBIM a été partiellement validé par la diagonalisation de l'Hamiltonien TB (cf. §4.3.3.1). Toutefois, le caractère singulier de la phase  $F_{1.0}$ , en termes de position dans la séquence énergétique à  $c = 1.0$  issue de la diagonalisation, mérite un éclaircissement, d'où l'intérêt de faire appel à des résultats issus de calculs DFT.



#### 4.3.4. Comparaison à des résultats issus de calculs DFT

Nous allons à présent comparer les séquences énergétiques des structures ordonnées du Tableau 4.2 reconstruites en TBIM, à leurs homologues obtenues par calcul DFT (calculs réalisés avec le logiciel VASP par Rémy Besson, à l'UMET Lille 1).

L'énergie totale étant, en DFT, l'outil le plus pertinent pour la détermination des séquences énergétiques, notre comparaison sera réalisée en utilisant les énergies totales.

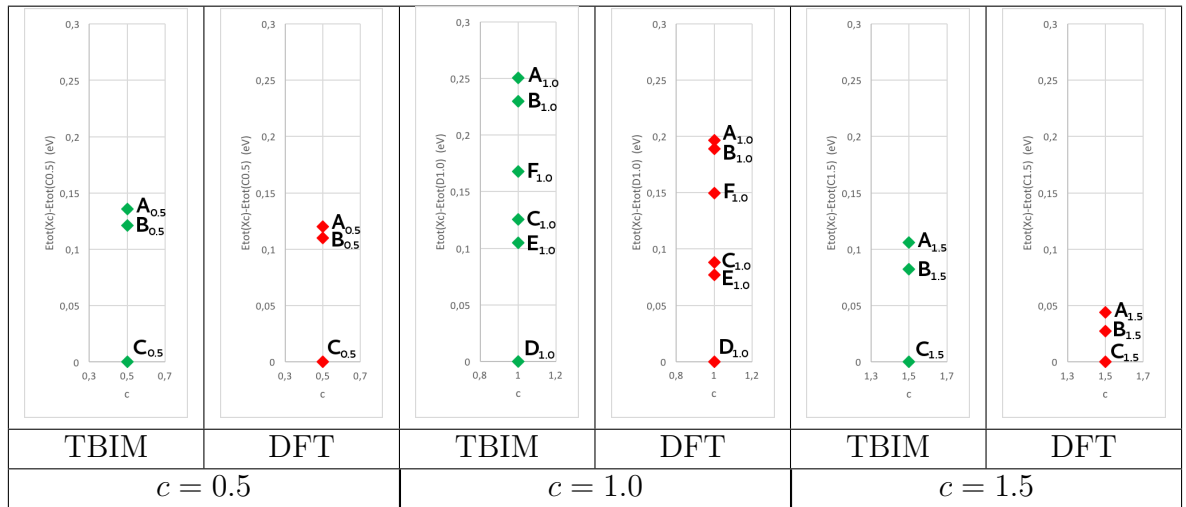


TABLE 4.12. – Comparaison des séquences d'énergie totale des structures du Tableau 4.2 : bonne concordance entre reconstruction TBIM, et calcul DFT (R. Besson).

Nous allons réaliser le calcul comparatif de trois séquences d'énergies totales, de concentration fixée, en prenant pour référence des énergie la phase la plus stable à la concentration correspondante d'après la reconstruction TBIM :

- La séquence  $E_{\text{tot}}(X_{0.5}) - E_{\text{tot}}(C_{0.5})$  pour les trois structures ordonnées du Tableau 4.2 à  $c = 0.5$  ;
- La séquence  $E_{\text{tot}}(X_{1.0}) - E_{\text{tot}}(D_{1.0})$  pour les six structures ordonnées du Tableau 4.2 à  $c = 1.0$  ;
- La séquence  $E_{\text{tot}}(X_{1.5}) - E_{\text{tot}}(C_{1.5})$  pour les trois structures ordonnées du Tableau 4.2 à  $c = 1.5$ .

La procédure de calcul comparatif pour la différence d'énergies totales  $E_{\text{tot}}(X_c) - E_{\text{tot}}(Z_c)$ , entre deux structures ordonnées  $X_c$  et  $Z_c$  de même concentration  $c$ , est la suivante :

- En DFT, les valeurs respectives de  $E_{\text{tot}}(X_c)$  et  $E_{\text{tot}}(Z_c)$  sont directement obtenues en sortie de VASP : on en calcule alors la différence.
- En TBIM, l'énergie totale, dans notre approche, se déduit de l'énergie de bande TBIM (donnée par l'équation (4.7)) par addition d'un terme de type

Born-Mayer (cf. §3.4.2.1, équation (3.22)). Ce terme répulsif étant, par hypothèse, invariant à concentration fixée, il vient alors l'égalité  $E_{\text{tot}}(X_c) - E_{\text{tot}}(Z_c) = E_{\text{band}}(X_c) - E_{\text{band}}(Z_c)$ . On peut dès lors extraire les valeurs respectives de  $E_{\text{band}}(X_c)$  et  $E_{\text{band}}(Z_c)$  du Tableau 4.7, puis en effectuer la différence.

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 4.12.

La très bonne qualité des reconstructions énergétiques du Tableau 4.12 valide l'aptitude de notre modèle TBIM à la caractérisation de l'ordre chimique H/ $\square$  sur le sous-réseau interstitiel tétraédrique.

Plus généralement, les résultats du Tableau 4.12 viennent souligner la puissance de la TB-CPA-GPM pour l'étude de l'ordre chimique interstitiel H/ $\square$  des hydrures de zirconium, et, sous réserve de vérification, d'autres hydrures métalliques interstitiels.

## 4.4. Interprétation orbitale des stabilités relatives

Les stabilités relatives des différentes structures ordonnées exposées sur le Tableau 4.12 peuvent s'interpréter qualitativement par des considérations de symétries orbitales. Nous allons en donner ici une illustration pour les trois structures ordonnées de haute symétrie à concentration  $c = 1.0$  :  $A_{1.0}$  (structure la moins stable),  $F_{1.0}$  (structure de stabilité intermédiaire),  $D_{1.0}$  (structure la plus stable), de groupe de symétrie respectif  $C_{4v}$ ,  $T_d$  et  $D_{2h}$ .

Chacune des ces trois structures peut être décrite dans le groupe de symétrie  $C_{2v}$  qui leur est commun : le diagramme orbitalaire correspondant, obtenu en considérant les combinaisons linéaires d'orbitales  $s$  pour H et  $s, p, d$  pour Zr, est présenté sur la Figure 4.9.

On peut ainsi remarquer que la triple dégénérescence de l'orbitale  $t_2$  HOMO dans la structure  $F_{1.0}$  est partiellement levée en  $(e + a_1)$  dans la structure  $A_{1.0}$ , et complètement levée dans la structure  $D_{1.0}$ . D'après la règle de Hund, l'énergie de la structure  $A_{1.0}$  sera alors supérieure à l'énergie de la structure  $F_{1.0}$ , qui sera elle-même supérieure à celle de la phase  $D_{1.0}$ . On peut également noter le rôle non-négligeable des orbitales  $p$ , qui jouent un rôle majeur dans la stabilisation des différentes structures.

Enfin, la Figure 4.9 permet de constater que la structure  $D_{1.0}$  est la seule à présenter des interactions de type  $V_3$ , qui vont induire des délocalisations dans le tétraèdre Zr. De tels éléments sont cohérents avec la prépondérance relative des interactions de paires établie au §4.2.3.2, et les stabilités relatives des trois structures considérées.

Après avoir dérivé et validé le TBIM à paramètre de maille fixé ( $a = 4.82\text{\AA}$ ), puis interprété les stabilités relatives résultantes *via* une analyse de symétries orbitales, nous allons à présent étudier la dépendance du TBIM en contraintes mécaniques (distortions du réseau de Bravais).

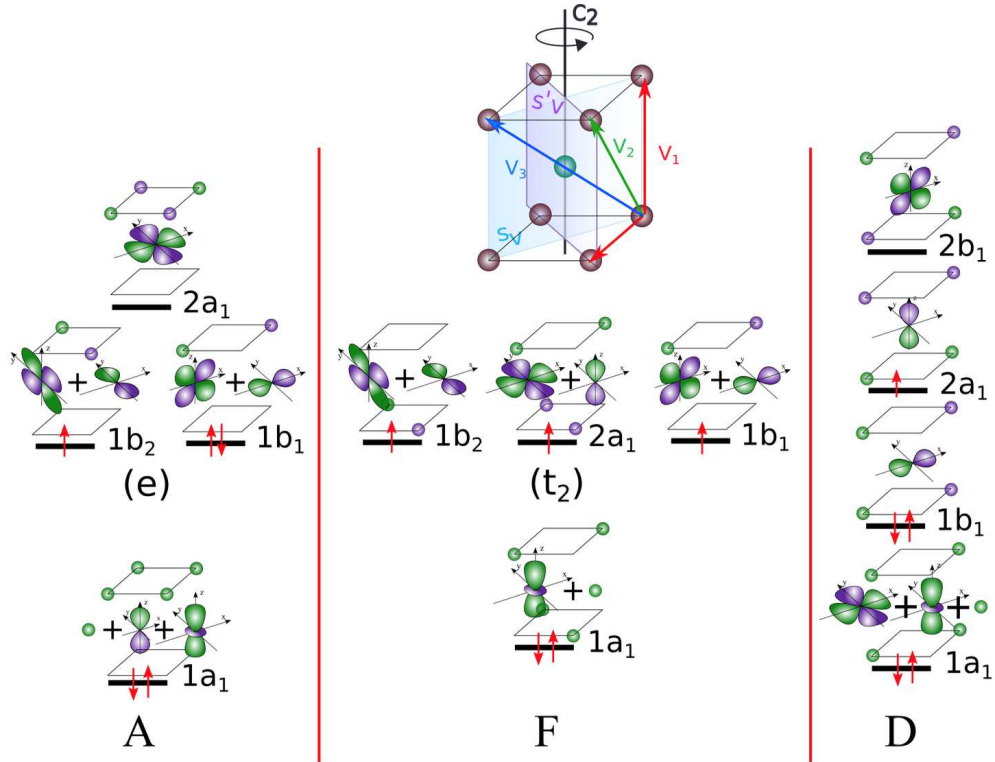


FIGURE 4.9. – Diagramme de Walsh du tétraèdre  $ZrH$ , pour les structures  $A_{1.0}$ ,  $F_{1.0}$ ,  $D_{1.0}$ . Le groupe de symétrie pertinent  $C_{2v}$  est illustré en haut de la figure, et seuls les plus bas niveaux occupés sont représentés.

## 4.5. Transférabilité du TBIM en termes de contraintes mécaniques

Jusque à présent, toutes nos études ont été réalisées pour des systèmes  $ZrH_c \square_{2-c}$  avec un réseau-cage de Zr purement CFC, au paramètre de maille fixé à  $a = 4.82 \text{ \AA}$  (qui correspond à la valeur du paramètre de maille d'équilibre de  $ZrH_2$ , utilisée pour la paramétrisation du §4.1).

Afin d'évaluer l'impact des contraintes mécaniques sur le modèle TBIM développé dans les précédents paragraphes, nous allons faire varier les valeurs numériques des paramètres du réseau de Bravais, et en étudier l'impact sur le modèle énergétique.

Cette démarche, qui repose sur la dépendance exponentielle des paramètres intégrales de saut de l'Hamiltonien TB en distance (*cf.* équation (3.24)), va se scinder en deux étapes :

- En premier lieu, nous allons étudier l'impact d'une contrainte de déformation isotrope du réseau de Bravais sur le modèle TBIM et les séquences

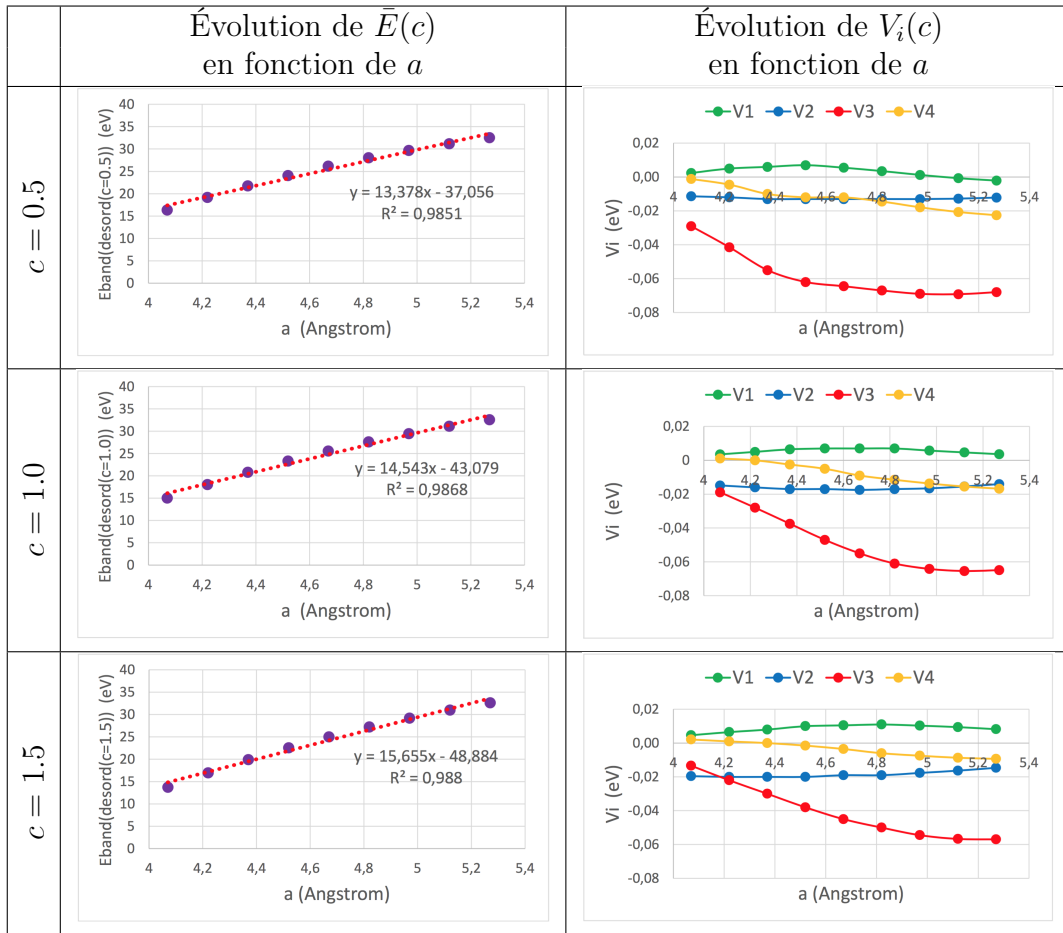


TABLE 4.13. – Effet d’une variation du paramètre de maille  $a$  sur l’énergie de bande de l’état désordonné de référence  $\bar{E}(c)$  et les potentiels d’interactions de paires  $V_i(c)$  : étude pour trois concentrations différentes  $c = 0.5, 1.0$  et  $1.5$ .

énergétiques, en faisant varier la valeur du paramètre de maille  $a$ .

- Dans un second temps, nous nous pencherons sur un exemple de contrainte de déformation anisotrope du réseau de Bravais : la distorsion axiale.

#### 4.5.1. Effet d’une contrainte de déformation isotrope sur le TBIM

La déformation isotrope étudiée correspond à une variation du paramètre de maille  $a$  par rapport au paramètre de référence  $4.82\text{\AA}$  : dilatation de réseau pour  $a > 4.82\text{\AA}$ , et contraction de réseau pour  $a < 4.82\text{\AA}$ .

La dépendance en paramètre de maille  $a$  de l’énergie de bande du milieu désordonné de référence en CPA  $\bar{E}(c)$ , et des potentiels d’interactions de paires  $V_i(c)$ ,

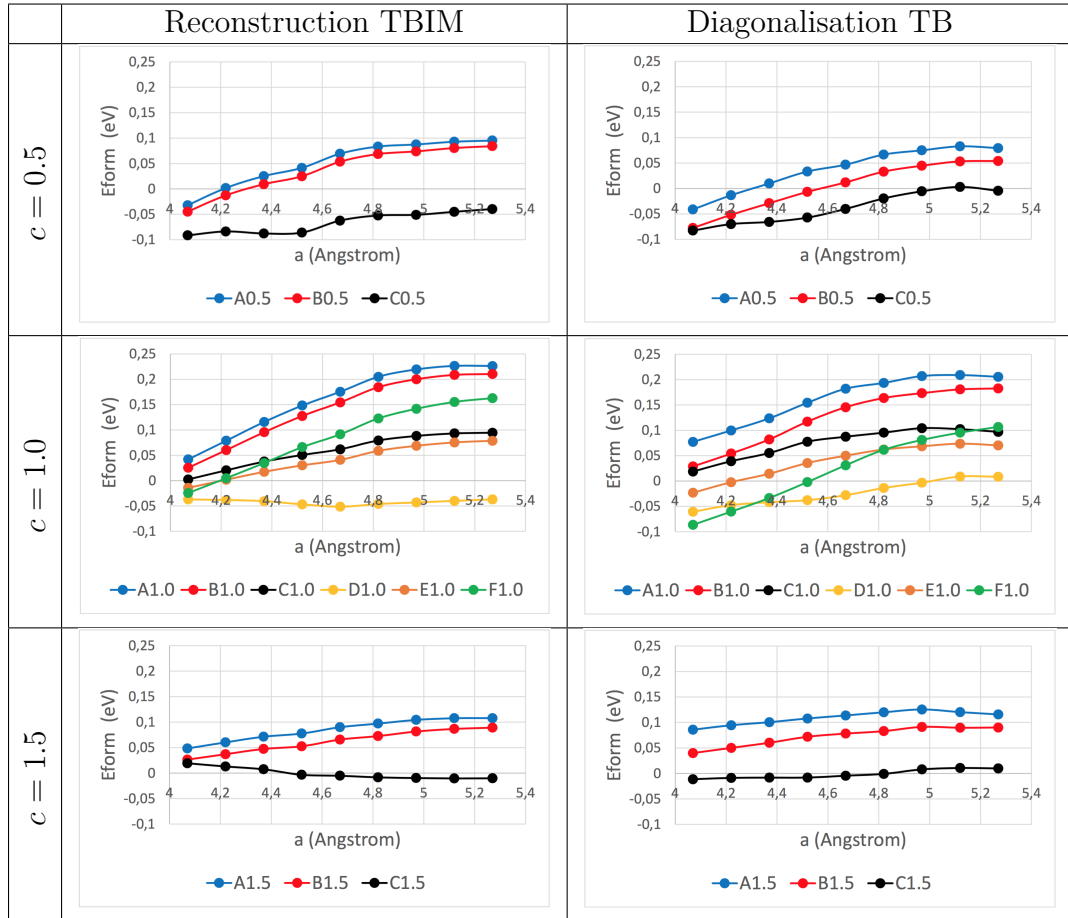


TABLE 4.14. – Effet d’une variation du paramètre de maille  $a$  sur les séquences d’énergies de formation (par rapport à l’état démixé) des structures ordonnées du Tableau 4.2 : reconstruction en TBIM, et diagonalisation de l’Hamiltonien de liaisons fortes.

est présentée sur le Tableau 4.13, pour trois concentrations  $c$  différentes. Ces tracés révèlent :

- Une décroissance de l’énergie de bande du milieu désordonné de référence  $\bar{E}(c)$ , quasi-linéaire, à mesure que le paramètre de maille  $a$  décroît.
- Une variation des potentiels d’interactions de paire  $V_i(c)$  portées essentiellement par les  $V_3$  et  $V_4$ , qui tendent à remonter vers les valeurs positives à mesure que le paramètre de maille  $a$  décroît. Globalement, on peut constater une relative stabilité des signes et ordres de prépondérance des  $V_i$  ( $V_3$  restant l’interaction prédominante en valeur absolue pour  $a \geq 4.20\text{\AA}$ ).

La dépendance en paramètre de maille  $a$  de l’énergie de bande de l’état désordonné  $\bar{E}(c)$  et des potentiels d’interactions de paire  $V_i(c)$ , matérialisée sur le Tableau 4.13, permet de reconstruire l’évolution des énergies de bandes (reconstruction TBIM) en fonction du paramètre de maille  $a$ . En utilisant l’évolution

de l'énergie de bande de l'état démixé en fonction du paramètre de maille  $a$  (qui est, de même que  $\bar{E}(c)$ , une fonction affine de  $a$ , qui décroît à mesure que  $a$  décroît), calculée à partir de la formule (4.2) dans laquelle  $E_{\text{band}}(\text{Zr pur})$  et  $E_{\text{band}}(\text{ZrH}_2)$  sont extraits par inversion/intégration d'Hamiltoniens TB de taille respective  $9 \times 9$  et  $11 \times 11$ , on peut alors exprimer la dépendance en paramètre de maille de l'énergie de formation par rapport à l'état démixé. Le résultat, tracé sur la première colonne du Tableau 4.14, révèle que la variation du paramètre de maille  $a$  n'induit pas de changement majeur (en termes de stabilités comparées) dans les séquences de structures ordonnées obtenues par reconstruction TBIM à  $c = 0.5$  et  $c = 1.5$ , en revanche, à  $c = 1.0$  elle induit une tendance à la stabilisation de la phase  $F_{1.0}$ .

Cette tendance est par ailleurs confirmée par la diagonalisation de l'Hamiltonien (cf. deuxième colonne du Tableau 4.14), qui prédit une tendance à la stabilisation de  $F_{1.0}$  plus franche que la reconstruction TBIM.

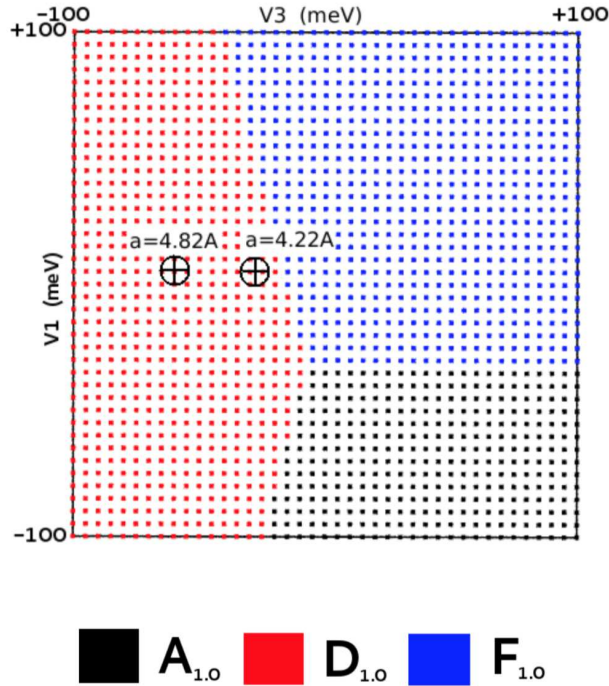


FIGURE 4.10. – Diagramme d'états de base en  $(V_1, V_3)$  du système  $\text{ZrH}_c\Box_{2-c}$  pour  $c = 1.0$ , et positionnement des couples de valeurs  $(V_1, V_3)$  calculés respectivement à  $a = 4.82 \text{ \AA}$  et  $a = 4.22 \text{ \AA}$ .

Cette tendance à la stabilisation de la phase  $F_{1.0}$  peut se justifier en traçant le diagramme d'états de base en  $(V_1, V_3)$  à  $c = 1.0$  (cf. §3.4.3.3 pour la méthodologie des états de base), comportant trois domaines de stabilité relatifs aux phases respectives  $A_{1.0}$ ,  $D_{1.0}$ ,  $F_{1.0}$  (cf. Figure 4.10). La contraction du paramètre de maille  $a$  induit une remontée des  $V_3$  vers les ordonnées positives (cf. Tableau 4.13), la-

quelle va traduire le couple de valeurs  $(V_1, V_3)$ , initialement situé dans la zone de stabilité de la phase  $D_{1.0}$ , vers la zone de stabilité de la phase  $F_{1.0}$  (cf. Figure 4.10 pour la position relative des couples  $(V_1, V_3)$  calculés pour les paramètres de maille respectifs  $a = 4.82\text{\AA}$  et  $a = 4.22\text{\AA}$ ).

On notera néanmoins que cette stabilité de la phase  $F_{1.0}$  pour un réseau de Bravais très fortement contracté ( $a < 4.50\text{\AA}$ ) reste théorique. En effet, l'existence d'une phase de concentration  $c = 1.0$  pour de tels paramètres de maille reste peu probable physiquement, le paramètre d'équilibre du Zr pur CFC étant, dans le cadre de notre approche, de l'ordre de  $4.52\text{\AA}$ .

#### 4.5.2. Effet d'une contrainte de déformation axiale sur le TBIM

Nous allons à présent étudier l'influence d'une contrainte de déformation axiale sur le TBIM. Celle-ci se définit de la façon suivante : pour un paramètre de maille  $a$  fixé, on distord le réseau suivant l'axe  $(Oz)$  (cf. Figure 4.11), un nouveau paramètre de maille axial  $c_{contr}$  entre alors en jeu tel que  $c_{contr} < a$  (contraction suivant  $(Oz)$ ) ou  $c_{contr} > a$  (dilatation suivant  $(Oz)$ ).

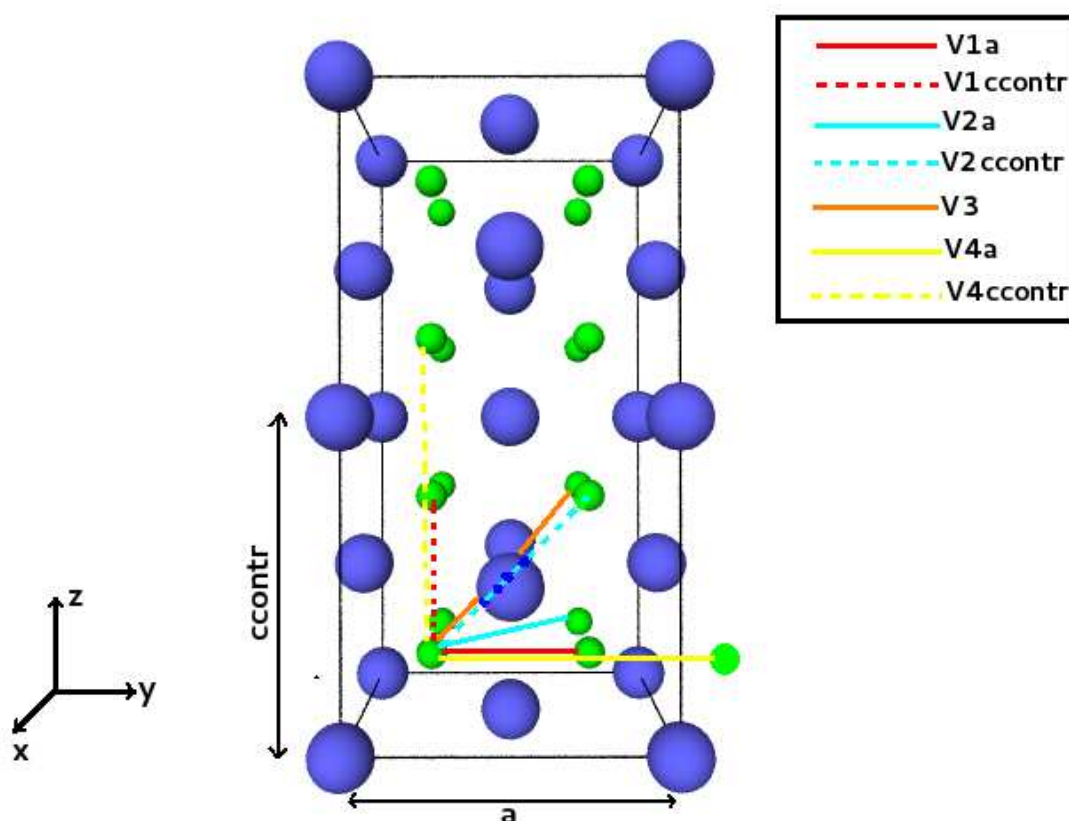


FIGURE 4.11. – Représentation de la distorsion axiale, et du découplage induit sur les interactions de paires  $V_1$ ,  $V_2$  et  $V_4$ .

Une telle distortion génère l'apparition de nouveaux types de voisinages H-H : le potentiel d'interactions de paires entre premiers voisins  $V_1$  est ainsi scindé en  $V_{1a}$  et  $V_{1ccontr}$ , il en est de même pour  $V_2$  ( $V_{2a}$  et  $V_{2ccontr}$ ) et  $V_4$  ( $V_{4a}$  et  $V_{4ccontr}$ ).

Afin de ne pas inverser l'ordre des voisinages (autrement dit, que la distance entre deux voisins de type  $V_{1ccontr}$  reste inférieure à la distance entre deux voisins de type  $V_{2a}$ ), la distortion doit satisfaire la relation :

$$\frac{ccontr}{a} < \sqrt{2}$$

Cette inégalité est satisfaite pour la plage de paramètres de maille sur laquelle nous allons travailler :  $a, ccontr \in [4.22\text{\AA}, 5.12\text{\AA}]$ , par pas de  $0.15\text{\AA}$ .

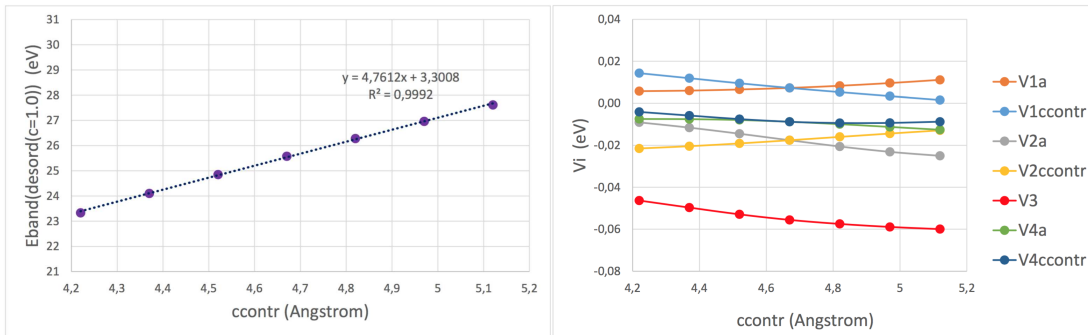


FIGURE 4.12. – Impact de la contrainte axiale sur le TBIM (illustration pour un paramètre longitudinal  $a$  fixé à  $4.67\text{\AA}$ , à concentration  $c = 1.0$ ) : évolution, en fonction du paramètre axial  $ccontr$ , de l'énergie de bande du milieu désordonné de référence (à gauche) et des potentiels d'interactions de paires (à droite).

L'effet de la contrainte axiale sur le TBIM est illustré sur la Figure 4.12, pour un paramètre longitudinal  $a$  fixé à  $4.67\text{\AA}$  et une concentration  $c = 1.0$ . On observe, d'une part, une évolution régulière de l'énergie de bande du milieu désordonné de référence en fonction de la contrainte : pour un paramètre de maille  $a$  fixé,  $\bar{E}(c)$  décroît de façon quasi-linéaire à mesure que le paramètre de maille axial  $ccontr$  décroît. On peut également visualiser l'impact de la tétragonalisation sur les interactions de paires : les couples de potentiels ( $V_{1a}(c)$ ,  $V_{1ccontr}(c)$ ), ( $V_{2a}(c)$ ,  $V_{2ccontr}(c)$ ) et ( $V_{4a}(c)$ ,  $V_{4ccontr}(c)$ ) présentent des valeurs identiques au point  $ccontr = a$  (cas "CFC"), et se différencient dès lors que  $ccontr \neq a$  (cas "TFC").

A titre vérificatif, plusieurs tracés de l'évolution des interactions de paires en fonction de  $ccontr$ , similaires à celui de la Figure 4.12, ont été réalisés pour différentes valeurs de la concentration ( $c = 0.5, 1.0$  et  $1.5$ ) et du paramètre de maille  $a$  (dans l'intervalle  $a \in [4.22\text{\AA}, 5.12\text{\AA}]$ ). Une telle démarche a permis de vérifier que, de même que dans le cas  $c = 1.0$  et  $a = 4.67\text{\AA}$  présenté sur la Figure 4.12, la contrainte axiale n'a pas d'influence remarquable sur les  $V_i$  en termes de



signes et de hiérarchie des interactions ( $V_3$  reste prédominant en valeur absolue).

En connaissant l'impact de la contrainte axiale sur le TBIM, on peut alors reconstruire, à l'aide du TBIM, l'évolution des séquences énergétiques en fonction de  $c_{contr}$ , pour un paramètre de maille  $a$  fixé. Le résultat est présenté sur le Tableau 4.15, pour un paramètre de maille  $a$  fixé à  $4.82\text{\AA}$ , avec, à titre comparatif, les résultats analogues obtenus par diagonalisation de l'Hamiltonien TB. On peut ainsi constater que les séquences énergétiques reconstruites en TBIM ne sont pas modifiées par application de la contrainte. Toutefois, en ce qui concerne la séquence énergétique à  $c = 1.0$  issue de la diagonalisation, on observe le même type de comportement qu'au §4.5.1, à savoir une tendance à la stabilisation de la structure  $F_{1.0}$ , à mesure que le paramètre variant  $c_{contr}$  décroît.

De façon globale, notre démarche d'étude de la transférabilité du TBIM en termes de contraintes mécaniques n'a pas révélé d'impact majeur des contraintes sur les potentiels de paires et les séquences énergétiques, hormis une tendance à la stabilisation de la phase  $F_{1.0}$  pour de fortes contractions, peu envisageables physiquement.

Notre TBIM a ainsi été dérivé par calcul perturbatif sur l'état désordonné, puis validé par calcul comparatif d'énergies de structures ordonnées (en TBIM, TB et DFT), et enfin étudié pour différents états de contrainte mécanique : nous allons à présent pouvoir l'employer à des approches thermostatiques de type Monte-Carlo. Le TBIM étant idéalement utilisable pour la comparaison des différents ordres chimiques à concentration en hydrogène fixée, nous opterons pour une approche dans l'ensemble canonique (nombre d'atomes d'hydrogène fixé dans la boîte de simulation).

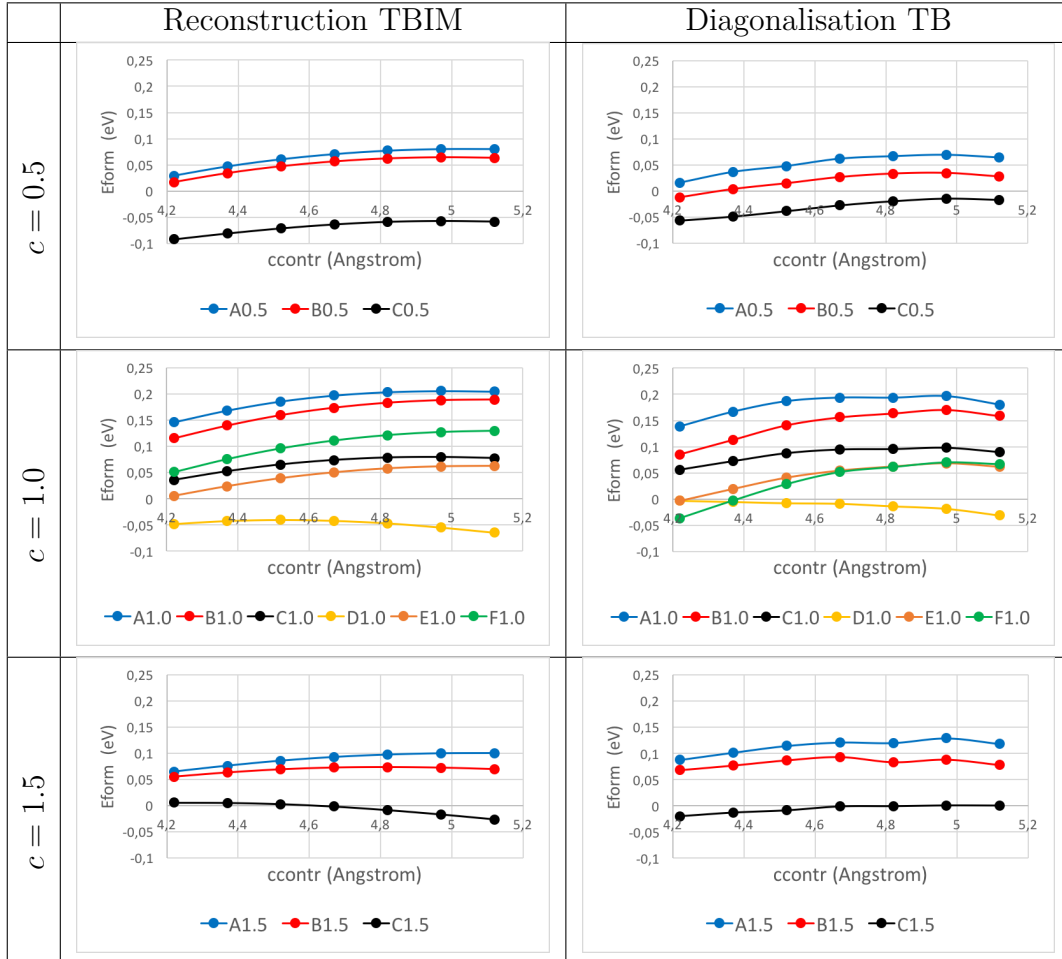


TABLE 4.15. – Effet de la contrainte axiale sur les séquences d'énergies de formation (par rapport à l'état démixé) des structures ordonnées du Tableau 4.2 : représentation, en fonction du paramètre axial  $ccontr$ , des énergies de formation à  $a = 4.82\text{\AA}$  obtenues respectivement par reconstruction en TBIM, et diagonalisation de l'Hamiltonien de liaisons fortes.

## 5. Approches thermostatistiques dans l'ensemble canonique

*Nous implémentons à présent le modèle énergétique de type TBIM, dérivé au chapitre 4, dans une étude thermostatistique préliminaire de type Monte-Carlo canonique, à paramètre de maille fixé, et dans laquelle on considère uniquement les variations de l'ordre chimique H-lacune sur le sous-réseau interstitiel tétraédrique du réseau CFC de zirconium. La première étape de la démarche a été d'établir un modèle permettant de rendre compte des variations de concentration locale au sein de la boîte de simulation (l'importance de la concentration locale sur la tendance à l'ordre ou à la démixtion ayant été préalablement soulignée au chapitre 4). Dans un second temps, l'étude des transitions de phase ordre-désordre des structures ordonnées les plus stables à 0K (structures  $D_{1,0}$  et  $C_{1,5}$  de stœchiométries respectives  $ZrH_{1,0}$  et  $ZrH_{1,5}$ ) ont apporté des réponses aux controverses bibliographiques relevées au chapitre 2, en confirmant la stabilité thermodynamique des phases  $\gamma$ , et en conjecturant l'existence de deux variants possibles pour les phases  $\delta$  (ordre interstitiel pour  $T < 600K$ , et désordre interstitiel au-delà). Enfin, l'étude de l'ordre chimique interstitiel pour une large gamme de stœchiométries et de températures a permis d'établir un diagramme de phase de l'ordre chimique H-lacune sur le sous-réseau interstitiel tétraédrique.*

---

### Sommaire

5.1	Nécessité de prise en compte de la concentration locale . . . . .	108
5.2	Développement d'une méthode de prise en compte de la concentration locale . . . . .	110
5.2.1	Expression analytique des interactions de paires en fonction de la concentration . . . . .	110
5.2.2	Modèle mathématique utilisé pour la prise en compte de la concentration locale . . . . .	111
5.2.3	Résultats à 0K . . . . .	114
5.3	Etude des transitions de phase ordre-désordre . . . . .	114
5.3.1	Méthodologie . . . . .	114
5.3.2	Cas de la phase $C_{1,5}$ . . . . .	116
5.3.3	Cas de la phase $D_{1,0}$ . . . . .	118

---

5.3.4	Cas de la phase $C_{0.5}$	119
5.4	Diagramme de phase de l'ordre chimique H-lacune sur le sous-réseau interstitiel tétraédrique	121
5.4.1	Méthodologie	121
5.4.2	Résultats	121
5.4.3	Tracé du diagramme de phase	121

---

L'approche Monte-Carlo présentée ici accorde un soin tout particulier aux phénomènes de concentration locale, dont l'importance a été soulignée au §4.3.2.2 pour prévenir d'éventuelles tendances non-physiques à la démixtion H/□ généralisée.

Les simulations seront réalisées sur des boîtes munies des conditions aux limites périodiques, contenant 8000 sites interstitiels. Cette taille de boîte est suffisante pour pouvoir visualiser différents sites de germination, pour des temps de calcul restant raisonnables grâce au faible coût du modèle d'Ising effectif sur réseau rigide (paramètre du réseau interstitiel CS fixé à  $a/2$  avec  $a = 4.82\text{\AA}$ ). A chaque itération du Monte-Carlo, le tirage aléatoire concernera un couple de sites  $i$  et  $j$  de la boîte, de positions quelconques, mais d'occupations atomiques initiales différentes ( $p_i^H \neq p_j^H$ ) : soit  $p_i^H = 0$  et  $p_j^H = 1$  ( $i$  occupé par une lacune,  $j$  par un atome d'H), soit  $p_i^H = 1$  et  $p_j^H = 0$  ( $i$  occupé par un atome d'H,  $j$  par une lacune).

Enfin, du fait que notre approche TBIM ne discrimine pas les deux types de troisièmes voisinages (pour des raisons de symétrie, cf. §4.2.3.1), nous représenterons uniquement le sous-réseau interstitiel CS pour visualiser les résultats des simulations, par souci de lisibilité.

## 5.1. Nécessité de prise en compte de la concentration locale

La concentration en hydrogène globale  $c$ , sur l'ensemble de la boîte de simulation, se définit comme le ratio du nombre de sites occupés par des atomes d'H dans la boîte, sur le nombre total de sites NBOITE de la boîte (NBOITE = 8000 dans notre approche) :

$$c = \frac{1}{\text{NBOITE}} \cdot \sum_{i=1}^{\text{NBOITE}} p_i^H \quad (5.1)$$

L'approche de calcul d'énergie en "concentration globale" fait appel à cette définition (5.1), en attribuant à une interaction de paire  $V_i$  entre deux sites  $i$ -èmes voisins de la boîte de simulation occupés par des atomes d'H, la valeur  $V_i(c)$ , avec  $c$  définie par l'expression (5.1). La valeur de l'interaction de paire  $V_i$  est alors indépendante de l'environnement local en hydrogène de la paire considérée : autrement dit, un couple de  $i$ -èmes voisins aura la même valeur d'interaction  $V_i(c)$ , qu'il soit situé dans une zone de la boîte de simulation concentrée en hydrogène (par exemple, une paire de  $i$ -èmes voisins au sein d'une "boule" d'atomes d'hydrogène sur le sous-réseau interstitiel, correspondant à un environnement local ZrH<sub>2</sub>), ou peu concentrée (par exemple, une paire de  $i$ -èmes voisins située dans une zone lacunaire du réseau interstitiel, correspondant à un environnement local Zr pur CFC).

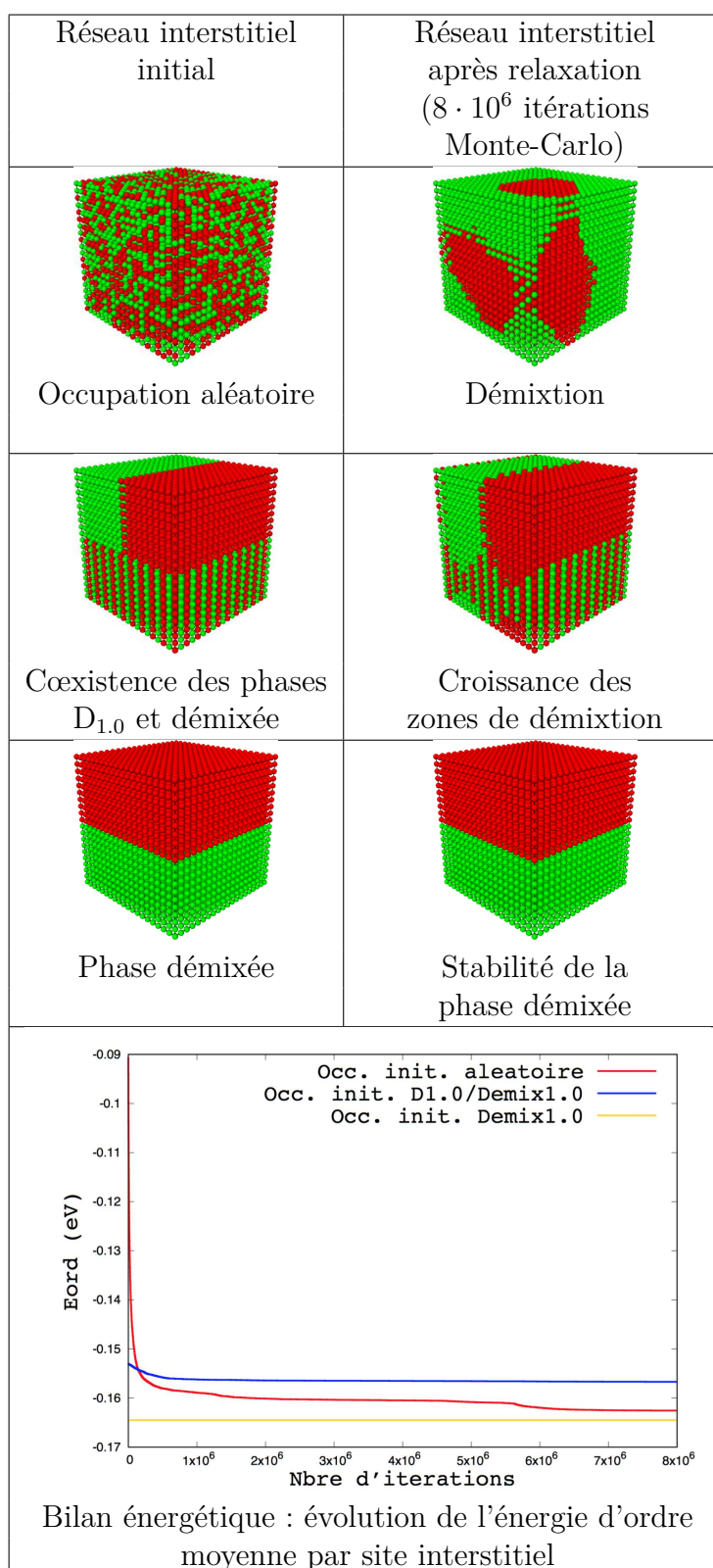


TABLE 5.1. – Approche globale de la concentration : résultat des simulations Monte-Carlo à  $T = 0K$ , pour plusieurs structures ordonnées initiales à  $c = 1.0$  (code couleur : vert pour H, rouge pour  $\square$ ).

La mise en œuvre de cette approche en “concentration globale” pour le calcul de l'énergie de la boîte de simulation dans le code Monte-Carlo, à l'aide des valeurs de  $V_i$  contenues dans le Tableau 4.5, aboutit à une tendance générale du système à la démixtion.

Le Tableau 5.1 illustre ce phénomène pour  $c = 1.0$  et  $T = 0K$  : en partant de différents modes d'occupation initiaux (occupation désordonnée, coexistence des phases  $D_{1.0}$  et démixée, démixtion), on tend, au bout d'un grand nombre d'itérations, vers un système présentant une ségrégation de l'hydrogène.

Une telle observation s'avère pleinement cohérente avec le §4.3.2.2, qui concluait à la nécessité d'exprimer l'énergie d'ordre de la phase démixée avec les  $V_i$  calculés dans la limite  $c = 2.0$  (traduisant ainsi l'environnement local de type  $ZrH_2$ ) pour pouvoir stabiliser les phases ordonnées  $C_{0.5}$ ,  $D_{1.0}$  et  $C_{1.5}$ .

Pour prévenir les démixtions H/lacune non-physiques en sortie de simulation Monte-Carlo, il convient de développer une méthode de prise en compte de la concentration locale dans la boîte de simulation : une telle démarche fait l'objet du §5.2.

## 5.2. Développement d'une méthode de prise en compte de la concentration locale

### 5.2.1. Expression analytique des interactions de paires en fonction de la concentration

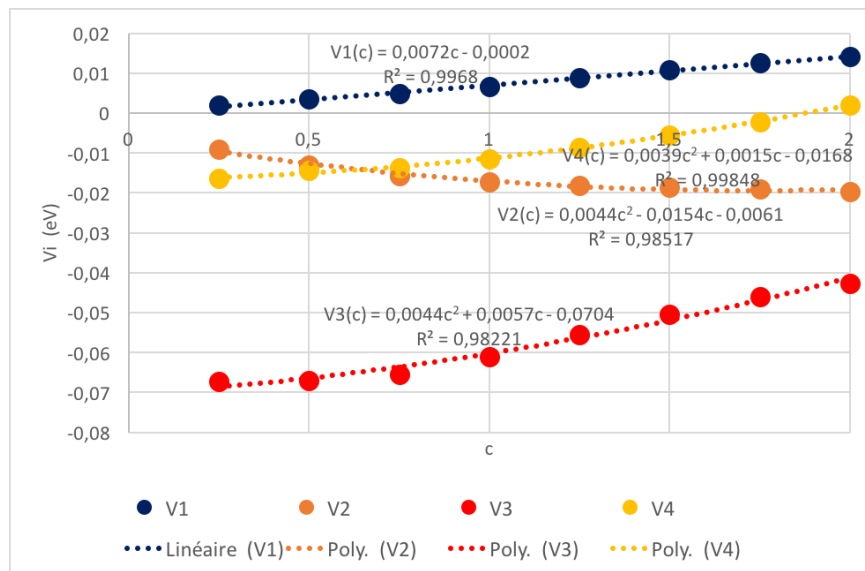


FIGURE 5.1. – Détermination de la dépendance analytique des  $V_i$  en concentration par ajustement.

En utilisant les valeurs des  $V_i(c)$  stockées dans le Tableau 4.5, on peut alors réaliser un ajustement (linéaire pour  $V_1(c)$ , polynômial pour  $V_2(c)$ ,  $V_3(c)$ ,  $V_4(c)$  : cf. Figure 5.6) pour déterminer l'expression analytique des  $V_i$  en fonction de la concentration  $c$ . On obtient ainsi :

$$\begin{aligned}
 V_1(c) &= 0.0072 \cdot c - 0.0002 \\
 V_2(c) &= 0.0044 \cdot c^2 - 0.0154 \cdot c - 0.0061 \\
 V_3(c) &= 0.0044 \cdot c^2 + 0.0057 \cdot c - 0.0704 \\
 V_4(c) &= 0.0039 \cdot c^2 + 0.0015 \cdot c - 0.0168
 \end{aligned}
 \tag{5.2}$$

Il convient à présent d'implémenter cette dépendance en concentration dans le code Monte-Carlo, en définissant convenablement la notion de concentration locale dans la boîte de simulation.

### 5.2.2. Modèle mathématique utilisé pour la prise en compte de la concentration locale

Soit  $i$  un site interstitiel donné de la boîte de simulation, on note (cf. Figure 5.2) :

- $p_i^H$  son nombre d'occupation (égal à 1 si  $i$  est occupé par un atome d'H, et à 0 si  $i$  est occupé par une lacune atomique) ;
- $E_1(i)$  l'ensemble des sites  $j$  premiers voisins de  $i$  sur le sous-réseau interstitiel CS ( $\text{Card}(E_1(i)) = 6$ ) ;
- $E_2(i)$  l'ensemble des sites  $j$  seconds voisins de  $i$  sur le sous-réseau interstitiel CS ( $\text{Card}(E_2(i)) = 12$ ) ;
- $E_3(i)$  l'ensemble des sites  $j$  troisièmes voisins de  $i$  sur le sous-réseau interstitiel CS ( $\text{Card}(E_3(i)) = 8$ ) ;
- $E_4(i)$  l'ensemble des sites  $j$  quatrièmes voisins de  $i$  sur le sous-réseau interstitiel CS ( $\text{Card}(E_4(i)) = 6$ ) ;
- $\tilde{E}(i)$  l'ensemble constitué de la réunion du site  $i$  et de ses sites premiers, seconds, troisièmes et quatrièmes voisins ( $\text{Card}(\tilde{E}(i)) = 33$ ) :

$$\tilde{E}(i) = \left( \bigcup_{k=1}^4 E_k(i) \right) \cup \{i\}$$

En considérant le cluster constitué du site  $i$  et de son environnement de sites premiers, seconds, troisièmes et quatrièmes voisins, représenté par l'ensemble  $\tilde{E}(i)$ , on peut définir la concentration locale comme le ratio entre le nombre de sites occupés par des atomes d'H au sein de ce cluster, et le nombre de sites total de ce cluster. La concentration locale  $c_{\text{loc}}(i)$  relative au site  $i$  s'exprime alors



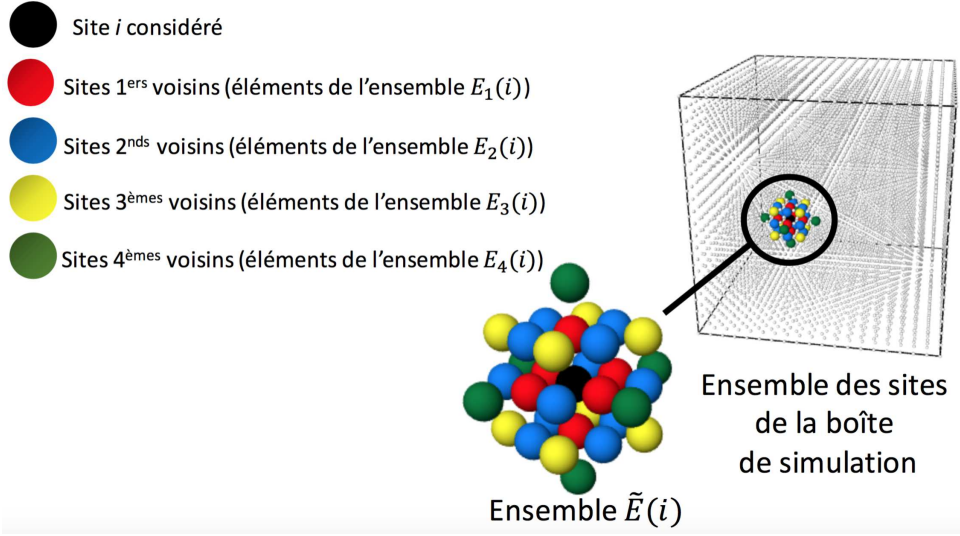


FIGURE 5.2. – Schématisation de la description ensembliste utilisée.

comme suit :

$$c_{\text{loc}}(i) = \frac{\sum_{j \in \tilde{E}(i)} p_j^{\text{H}}}{\text{Card}(\tilde{E}(i))} = \frac{p_i^{\text{H}} + \sum_{k=1}^4 \sum_{j \in E_k(i)} p_j^{\text{H}}}{1 + \sum_{k=1}^4 \text{Card}(E_k(i))} \quad (5.3)$$

On peut relier cette définition (5.3) de la concentration locale relative au site  $i$  à celle de la concentration globale (5.1) sur l'ensemble de la boîte de simulation, *via* la formule (5.4) (*cf.* Annexe A.1 pour la démonstration) qui exprime la concentration globale  $c$  en tant que moyenne arithmétique des concentrations locales :

$$c = \frac{1}{\text{NBOITE}} \cdot \sum_{i=1}^{\text{NBOITE}} c_{\text{loc}}(i) \quad (5.4)$$

Dans cette approche, on peut définir, pour chaque site  $i$ , une énergie d'ordre locale, dépendante de la concentration locale :

$$E_{\text{loc}}(i) = \frac{1}{2} \cdot p_i^{\text{H}} \cdot \sum_{k=1}^4 \sum_{j \in E_k(i)} p_j^{\text{H}} \cdot V_j(c_{\text{loc}}(i)) \quad (5.5)$$

L'énergie d'ordre globale de la boîte (par site interstitiel) s'exprime alors comme la moyenne arithmétique des énergies d'ordre locales sur l'ensemble de la boîte

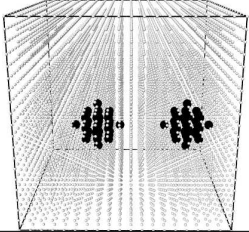
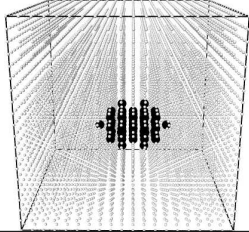
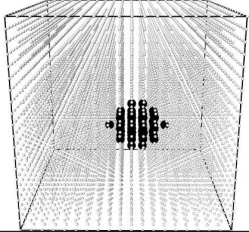
Représentation des environnements locaux des sites $i$ et $j$			
Positions relatives des sites $i$ et $j$	$i$ et $j$ lointains : env. locaux disjoints ( $\tilde{E}(i) \cap \tilde{E}(j) = \emptyset$ )	$i$ et $j$ possédant des voisins communs ( $\tilde{E}(i) \cap \tilde{E}(j) \neq \emptyset$ et $i \notin \tilde{E}(j)$ )	$i$ et $j$ 1 <sup>ers</sup> , 2 <sup>nds</sup> , 3 <sup>èmes</sup> ou 4 <sup>èmes</sup> voisins ( $i \in \tilde{E}(j)$ )

TABLE 5.2. – Trois exemples usuels d'environnement local  $\tilde{E}(i) \cup \tilde{E}(j)$ , pour un couple de sites  $(i, j)$  issu du tirage Monte-Carlo.

de simulation :

$$E_{\text{ord}} = \frac{1}{\text{NBOITE}} \cdot \sum_{i=1}^{\text{NBOITE}} E_{\text{loc}}(i) \quad (5.6)$$

Les définitions (5.3), (5.4), (5.5), (5.6), qui représentent notre modèle mathématique de prise en compte des phénomènes de concentration locale, présentent deux propriétés fondamentales.

Lors d'un échange d'occupation entre deux sites  $i$  et  $j$  de la boîte de simulation, d'occupations atomiques initiales différentes ( $p_i^H \neq p_j^H$ ) :

- La chaîne de Markov est préservée. En d'autres termes, si l'on effectue le processus d'échange inverse (retour sur nombres d'occupation initiaux), les concentrations locales reprennent leur valeurs d'avant échange : par voie de conséquence, il en sera de même pour les énergies d'ordre locales, et, *a fortiori*, de l'énergie d'ordre globale.
- La concentration globale  $c$  (définie par les formules (5.1) et (5.4)) est conservée : la démonstration fait l'objet de l'annexe A.2.

Afin de réduire les temps de calcul, l'énergie d'ordre globale ne sera calculée à l'aide de la formule (5.6) qu'une fois, avant le début de l'algorithme Monte-Carlo. A chaque proposition d'échange d'occupation entre deux sites  $i$  et  $j$  (d'occupation initiales différentes), on ajoutera alors la variation d'énergie  $\Delta E$  par rapport à l'état initial. Cette variation  $\Delta E$  correspondra à la somme des énergies d'ordre locales affectées par l'échange, autrement dit la somme des énergies d'ordre relatives aux sites situés dans l'environnement de voisinage des sites  $i$  et  $j$  :

$$\Delta E = \underbrace{\sum_{k \in \tilde{E}(i) \cup \tilde{E}(j)} E_{\text{loc}}(k)}_{\text{après échange}} - \underbrace{\sum_{k \in \tilde{E}(i) \cup \tilde{E}(j)} E_{\text{loc}}(k)}_{\text{avant échange}} \quad (5.7)$$

A titre illustratif, on a représenté dans le Tableau 5.2 l'environnement local  $\tilde{E}(i) \cup \tilde{E}(j)$  des sites  $i$  et  $j$  affecté par l'échange, dans trois cas usuels apparaissant suivant le résultat du tirage aléatoire des sites  $i, j$  dans la boîte de simulation ( $i$  et  $j$  très éloignés, partageant des voisins communs, ou proches voisins).

### 5.2.3. Résultats à 0K

La mise en œuvre numérique du modèle de prise en compte des phénomènes de concentration locale décrit au §5.2.2 conduit à des résultats numériques cohérents, à savoir la stabilité à 0K des phases  $C_{0.5}$ ,  $D_{1.0}$  et  $C_{1.5}$  aux concentrations globales respectives  $c = 0.5, 1.0$  et  $1.5$ .

Le Tableau 5.3, analogue du Tableau 5.1 avec cette fois prise en compte de la concentration locale, illustre le processus pour  $c = 1.0$  et  $T = 0K$ , révélant une tendance du système à la stabilisation de la phase  $D_{1.0}$ .

Partant des différentes phases stables caractéristiques  $C_{0.5}$ ,  $D_{1.0}$  et  $C_{1.5}$  aux concentrations respectives  $c = 0.5, 1.0$  et  $1.5$ , nous allons à présent utiliser le code Monte-Carlo pour étudier la stabilité de ces phases en température, et les transitions de phase ordre-désordre.

## 5.3. Etude des transitions de phase ordre-désordre

### 5.3.1. Méthodologie

Pour caractériser les transitions de phase, il convient de définir un paramètre d'ordre, qui caractérise l'ordre chimique H/lacune sur le sous-réseau interstitiel.

Les paramètres d'ordre à longue distance [56] usuellement employés pour l'étude des alliages substitutionnels CFC et CC, qui se basent sur l'occupation moyenne de sous-réseaux, présentent un inconvénient pour l'étude de l'ordre H/lacune sur le sous-réseau interstitiel CS des hydrures Zr. En effet, au vu de la diversité des occupations possibles (par exemple, 6 organisations possibles à courte distance  $A_{1.0}, B_{1.0}, C_{1.0}, D_{1.0}, E_{1.0}, F_{1.0}$  à  $c = 1.0$ , cf. Tableau 4.2), on est contraint de définir un paramètre d'ordre propre à chaque structure ordonnée, et par conséquent inapte à l'identification d'une autre phase ordonnée caractéristique susceptible d'apparaître au bout d'un grand nombre d'itérations. A titre d'exemple, un paramètre d'ordre à longue distance basé sur la décomposition du réseau interstitiel CS (paramètre de maille  $a/2$ ) en deux sous-réseaux CFC (paramètre de maille  $a$ ) permettrait de distinguer la phase  $F_{1.0}$  (occupation d'un seul sous-réseau CFC) de la phase désordonnée (même occupation moyenne des 2 sous-réseaux CFC), mais pas la phase  $D_{1.0}$  de la phase désordonnée, puisque ces deux structures présentent toutes deux une même occupation moyenne des deux sous-réseaux CFC.

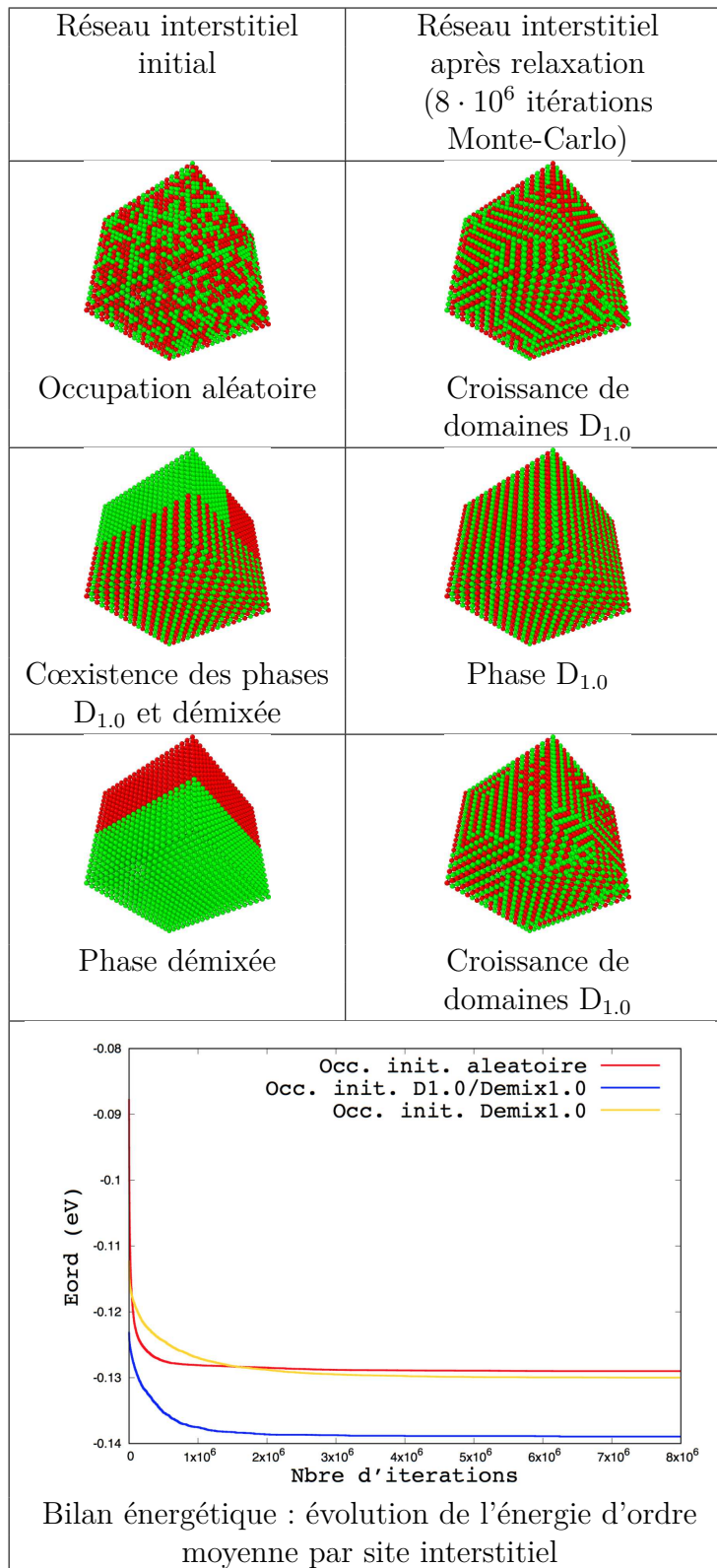


TABLE 5.3. – Approche locale de la concentration : résultat des simulations Monte-Carlo à  $T = 0K$ , pour plusieurs structures ordonnées initiales à  $c = 1.0$  (code couleur : vert pour H, rouge pour  $\square$ ).

Pour pallier à ce problème, nous allons utiliser comme paramètres d'ordre les nombres moyens de voisins de site  $\{t_{j\text{moy}}\}_{j=1,2,3,4}$  au sein de la boîte de simulation, définis par :

$$t_{j\text{moy}} = \frac{1}{\text{NBOITE}} \cdot \sum_{i=1}^{\text{NBOITE}} \sum_{k \in \tilde{E}_j(i)} p_i^{\text{H}} \quad (5.8)$$

A titre d'exemple,  $t_{1\text{moy}}$  correspondra à la moyenne du nombre de premiers voisins relatif aux NBOITE sites de la boîte de simulation (par exemple, d'après le Tableau 4.6,  $t_{1\text{moy}} \approx 2$  pour un ordre de type  $D_{1.0}$  dans la boîte de simulation,  $t_{1\text{moy}} \approx 0$  pour un ordre de type  $F_{1.0}$ ),  $t_{2\text{moy}}$  correspondra à la moyenne du nombre de seconds voisins relatif aux NBOITE sites de la boîte de simulation (par exemple, d'après le Tableau 4.6,  $t_{2\text{moy}} \approx 4$  pour un ordre de type  $D_{1.0}$  dans la boîte de simulation,  $t_{2\text{moy}} \approx 12$  pour un ordre de type  $F_{1.0}$ ), *etc.*

En plus de fournir une méthode d'identification des différentes structures ordonnées obtenues, la définition (5.8) permet de caractériser l'état de désordre interstitiel à concentration  $c$ , qui vérifie, pour  $j \in \{1, 2, 3, 4\}$  :

$$t_{j\text{moy}}^{\text{desord}(c)} = \frac{c}{2} \cdot t_{j\text{moy}}^{\text{ZrH}_2} \quad (5.9)$$

soit  $t_{1\text{moy}}^{\text{desord}(c)} = 6 \cdot c/2$ ,  $t_{2\text{moy}}^{\text{desord}(c)} = 12 \cdot c/2$ ,  $t_{3\text{moy}}^{\text{desord}(c)} = 8 \cdot c/2$ , et  $t_{4\text{moy}}^{\text{desord}(c)} = 6 \cdot c/2$ .

Ayant défini les paramètres d'ordre, nous allons à présent étudier la transition de phase ordre-désordre des structures ordonnées  $C_{1.5}$ ,  $D_{1.0}$  et  $C_{0.5}$  de concentrations respectives  $c = 1.5$ ,  $1.0$  et  $0.5$ .

La démarche consiste, en partant des structures considérées à 0K, à effectuer une boucle de montée, puis redescende en température, en relevant, pour chaque point de température  $T$ , la valeur des paramètres d'ordre  $\{t_{j\text{moy}}\}_{j=1,2,3,4}$  obtenus après relaxation à cette température.

En pratique, nous effectuerons la boucle de montée/redescende de 0K à 2000K, par pas de 20K, avec 8000 itérations Monte-Carlo pour chaque relaxation à température donnée.

### 5.3.2. Cas de la phase $C_{1.5}$

L'application de la méthodologie décrite au §5.3.1 à la phase  $C_{1.5}$  fournit les courbes présentées sur la Figure 5.3.

En début de chauffage, les  $\{t_{j\text{moy}}\}_{j=1,2,3,4}$  caractérisent la stabilité de la phase  $C_{1.5}$  ( $t_{1\text{moy}} = 4$ ,  $t_{2\text{moy}} = 8$ ,  $t_{3\text{moy}} = 8$ ,  $t_{4\text{moy}} = 6$ , cf. Tableau 4.6), avant d'évoluer vers la phase désordonnée de concentration  $c = 1.5$  ( $t_{1\text{moy}} = 4.5$ ,  $t_{2\text{moy}} = 9$ ,  $t_{3\text{moy}} = 6$ ,  $t_{4\text{moy}} = 4.5$ ) suivant une transition de phase de température critique  $T_c = 600\text{K}$ . Au terme de la montée en température, à  $T = 2000\text{K}$ , on amorce le refroidissement, qui conduit à des courbes superposables à celles du chauffage.

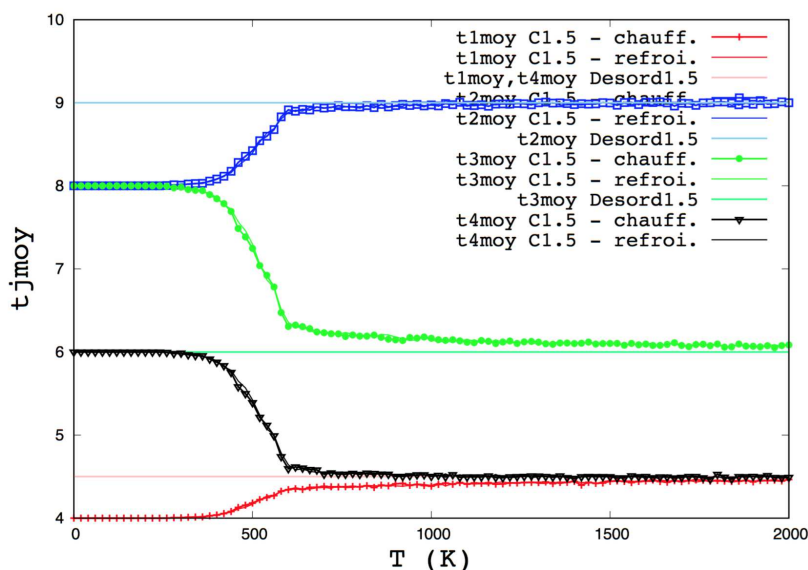


FIGURE 5.3. – Evolution des paramètres d'ordre en fonction de la température, lors du cycle de chauffage/refroidissement de la structure  $C_{1.5}$ .

La transition ordre-désordre observée ici, de par la valeur  $T_c = 600\text{K}$  de sa température critique, présente un grand intérêt physique.

En effet, nous avons préalablement décrit, au §2.3.1, les caractéristiques de la phase  $\delta$  : hydrure à réseau-cage Zr purement CFC, de concentration  $c \in [1.4; 1.66]$ , et thermodynamiquement stable à température ambiante. Une controverse bibliographique réside, concernant l'ordre chimique interstitiel de cette phase :

- Certaines références bibliographiques [151] postulent un désordre interstitiel pour cette phase. Néanmoins, il reste très difficile, au point de vue expérimental (cf. §2.2.2), de faire la différence entre un ordre interstitiel de type  $C_{1.5}$  et un désordre interstitiel à  $c = 1.5$ . La question restait donc de savoir si l'hypothèse du désordre était le fruit d'une réalité physique, ou d'une difficulté expérimentale d'observation.
- Des calculs *ab initio* [15] ont mis en évidence la potentielle stabilité thermodynamique de la structure  $C_{1.5}$ , qui pouvait alors correspondre à une structure candidate pour être la phase  $\delta$ .

La structure  $C_{1.5}$  utilisée dans nos simulations ayant même structure (réseau-cage Zr purement CFC, sans distorsion axiale) et même stœchiométrie ( $c = 1.5$ , compris dans l'intervalle  $[1.4; 1.66]$ ) que la phase  $\delta$  expérimentalement observée, le tout avec un paramètre de maille très proche de la réalité expérimentale ( $4.82\text{\AA}$  dans notre simulation, contre  $4.78\text{\AA}$  expérimentalement [195]), notre approche vient alors apporter une réponse notable à la controverse : deux variétés de phases  $\delta$  seraient susceptibles d'exister suivant la température. Ces deux variétés cristallographiques présenteraient les domaines d'existence suivants :

- Pour  $T < 600\text{K}$  : ordre chimique sur le sous-réseau interstitiel, de type  $C_{1.5}$ ,

— Pour  $T > 600\text{K}$  : désordre interstitiel.

Pour pouvoir être confirmé, ce postulat mériterait notamment, à titre de perspective, d'étudier l'influence des termes d'entropie vibrationnelle et configurationnelle sur la stabilité thermodynamique de la structure  $C_{1.5}$  en température.

### 5.3.3. Cas de la phase $D_{1.0}$

En appliquant à la structure  $D_{1.0}$  la même procédure que celle utilisée au §5.3.2 pour la phase  $C_{1.5}$ , on peut observer (cf. Figure 5.4) :

- une stabilité thermodynamique de la phase  $D_{1.0}$  pour  $T < 1000\text{K}$ ,
- une transition de phase ordre-désordre à la température critique  $T_c = 1000\text{K}$ .

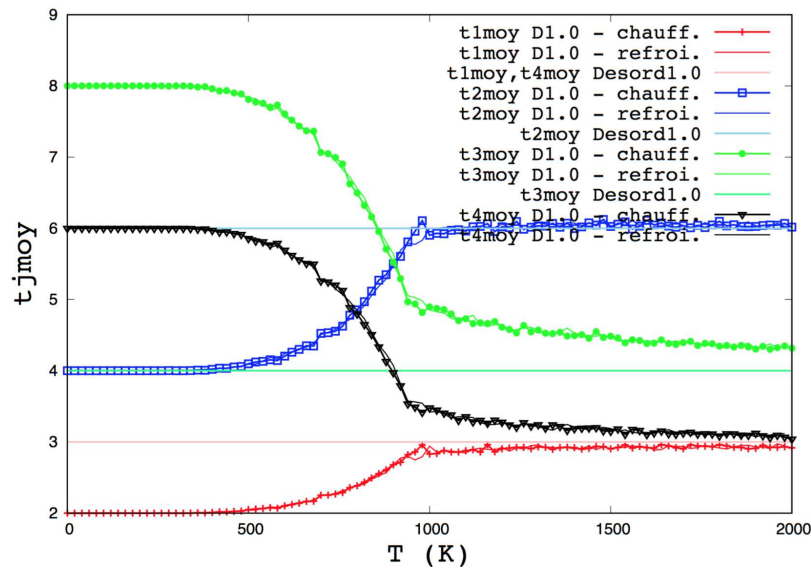


FIGURE 5.4. – Evolution des paramètres d'ordre en fonction de la température, lors du cycle de chauffage/refroidissement de la structure  $D_{1.0}$ .

Une telle observation vient confirmer la stabilité thermodynamique de la phase  $\gamma$ , qui faisait l'objet d'une controverse bibliographique (cf. §2.3.1).

En effet, la structure  $D_{1.0}$  correspond, à la distorsion axiale près, à la phase  $\gamma$  (réseau cage de Zr TFC [110], de concentration  $c = 1.0$  [167], avec une répartition des atomes d'hydrogène suivant des plans (110) alternés [102, 110, 128, 166, 195]). Or, la température de transition ordre-désordre  $T_c = 1000\text{K}$  de la structure  $D_{1.0}$ , issue de notre modélisation, est supérieure à la température maximale d'existence de la phase  $\gamma$ , voisine de  $823\text{K}$  d'après le diagramme de la Figure 1.7 issu de [123]. La phase  $\gamma$  admet donc bien un ordre chimique interstitiel de type  $D_{1.0}$  (répartition des atomes d'H suivant les plans (110) alternés) sur toute sa zone d'existence en température ( $0\text{K} < T < 823\text{K}$ ).

### 5.3.4. Cas de la phase $C_{0.5}$

En appliquant à la phase  $C_{0.5}$  la méthodologie employée aux §5.3.2 et 5.3.3 pour les phases respectives  $C_{1.5}$  et  $D_{1.0}$ , on obtient les courbes présentées sur la Figure 5.5.

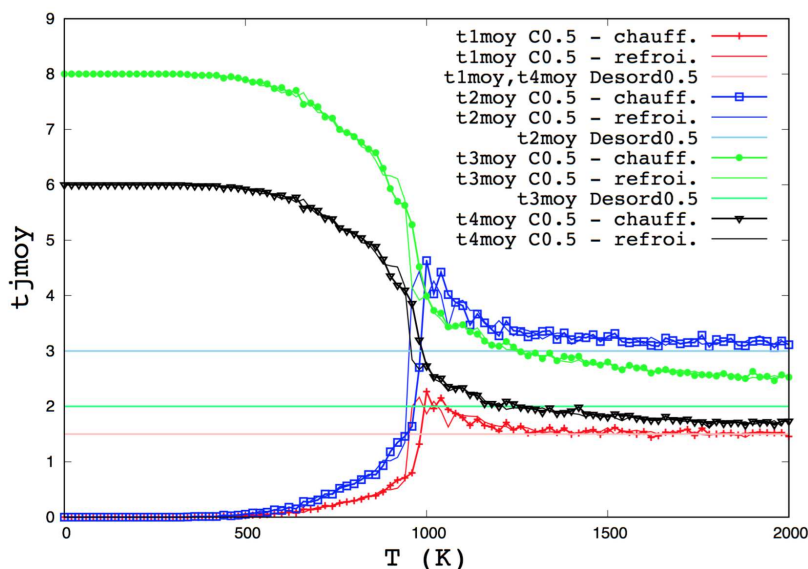


FIGURE 5.5. – Evolution des paramètres d'ordre en fonction de la température, lors du cycle de chauffage/refroidissement de la structure  $C_{0.5}$ .

Au cours de la montée en température, les profils des  $\{t_{j\text{moy}}\}_{j=1,2,3,4}$  révèlent tout d'abord la stabilité de la phase  $C_{0.5}$  jusqu'à 900K, température à laquelle se produit une transition vers une structure spécifique, différente de l'état désordonné à  $c = 0.5$ . La structure spécifique se relance ensuite progressivement vers la phase désordonnée à  $c = 0.5$ , qui est pratiquement atteinte aux alentours de  $T = 1300\text{K}$ . Les courbes de refroidissement sont quasi-superposables à leurs homologues de chauffage.

La structure particulière stabilisée aux alentours de 1000K est représentée sur la Figure 5.6, accompagnée de son profil d'évolution en énergie au cours de la simulation Monte-Carlo à  $T = 1000\text{K}$ . Cette structure, stable à 1000K au vu de la convergence du profil énergétique issu du Monte-Carlo, correspond à une division de la boîte de simulation en zones lacunaires (de type Zr pur) et zones fortement concentrées en hydrogène, avec occupation désordonnée H/lacune (de type phase désordonnée à  $c > 0.5$ ).

Un tel résultat se justifie par le fait que dans notre approche en énergie d'ordre, pour une concentration globale  $c$  relativement faible ( $c < 1.0$ ) au sein de la boîte de simulation, la répartition aléatoire H/lacune sur l'ensemble de la boîte de simulation est énergétiquement moins favorable qu'une répartition en deux zones de type désordre local concentré en hydrogène et domaine ségrégué en



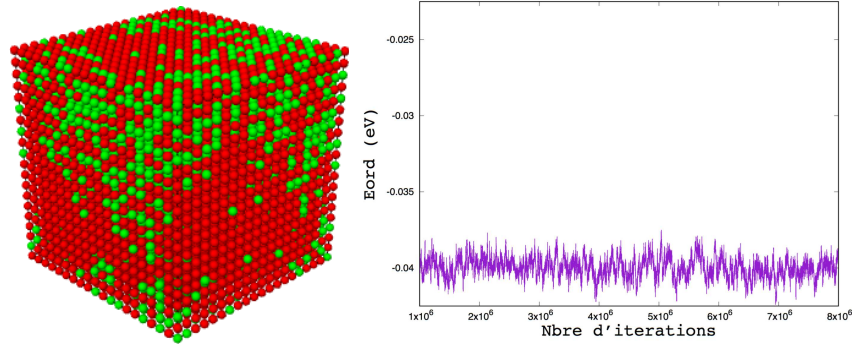


FIGURE 5.6. – Caractéristiques de la structure stabilisée à 1000K pour  $c = 0.5$  : visualisation de la boîte de simulation (code couleur : vert pour H, rouge pour  $\square$ ), et du profil énergétique convergé issu du Monte-Carlo.

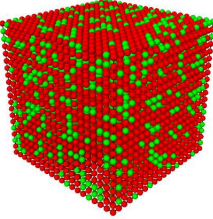
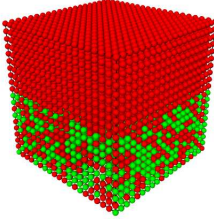
 <p>(a)</p>	 <p>(b)</p>
$E_{\text{ord}} = -0.0237 \text{ eV}$	$E_{\text{ord}} = -0.0401 \text{ eV}$

TABLE 5.4. – Comparaison de l'énergie d'ordre globale (au sens de la formule (5.6)) pour deux types de répartitions aléatoires à  $c = 0.5$  : (a) désordre homogène sur l'ensemble de la boîte, (b) répartition en deux zones de type désordre local concentré en hydrogène et domaine ségrégué en lacunes. Code couleur : vert pour H, rouge pour  $\square$ .

lacunes. Cet argument, illustré sur le Tableau 5.4, est par ailleurs démontré dans l'Annexe A.3.

Après avoir réalisé l'étude de la transition de phase ordre/désordre des 3 phases les plus stables  $C_{1.5}$ ,  $D_{1.0}$  et  $C_{0.5}$  aux concentrations respectives  $c = 1.5$ , 1.0 et 0.5, nous allons à présent construire le diagramme de phase de l'ordre chimique H/lacune sur le sous-réseau interstitiel tétraédrique.

## 5.4. Diagramme de phase de l'ordre chimique H-lacune sur le sous-réseau interstitiel tétraédrique

### 5.4.1. Méthodologie

L'objectif est de déterminer, pour une valeur  $c$  donnée de la concentration, les différents ordre chimiques H/lacunes qui apparaissent en fonction de la température.

Nous allons pour cela partir d'une occupation aléatoire H/lacune désordonnée sur la boîte de simulation, à la concentration  $c$ .

Initialement à 0K, le réseau va subir des augmentations successives de températures (de 0K à 1500K, par pas de 100K), avec une relaxation à chaque pas en température (qui correspondra à  $8 \cdot 10^6$  pas d'itérations Monte-Carlo). A l'issue de chaque relaxation, pour une température  $T$  fixée, la visualisation du réseau et des valeurs des  $\{t_{j\text{moy}}\}_{j=1,2,3,4}$  permet alors de déterminer l'ordre chimique thermodynamiquement stable qui apparaît dans la boîte de simulation à cette température.

En pratique, une telle procédure sera appliquée pour 7 concentrations différentes :  $c = 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5,$  et  $1.75$ .

### 5.4.2. Résultats

Le bilan des résultats obtenus suivant la procédure décrite au §5.4.1 est consignée dans les Tableaux 5.5 et 5.6.

On peut notamment relever les points remarquables suivants, à “basse” température (autrement dit, en dessous des températures critiques ordre-désordre) :

- la stabilité des phases  $C_{0.5}$ ,  $D_{1.0}$  et  $C_{1.5}$  aux concentrations respectives  $c = 0.5, 1.0$  et  $1.5$  ;
- les coexistences de phase  $C_{0.5}/\text{Zr}$  pur,  $C_{0.5}/D_{1.0}$ ,  $D_{1.0}/C_{1.5}$ ,  $C_{1.5}/\text{ZrH}_2$  aux concentrations “intermédiaires” respectives  $0.25, 0.75, 1.25, 1.75$ .

Pour  $c < 1.0$ , on notera, en ce qui concerne le passage de l'ordre au désordre à haute température, la stabilisation de structures biphasées comportant une zone lacunaire et une zone désordonnée riche en hydrogène. Ce point particulier a été justifié dans le §5.3.4 et l'Annexe A.3.

### 5.4.3. Tracé du diagramme de phase

Les résultats consignés dans les Tableaux 5.5 et 5.6 permettent d'établir le diagramme de phase de l'ordre chimique H/lacune sur le sous-réseau interstitiel tétraédrique, présenté sur la Figure 5.7. A titre comparatif, nous avons égale-

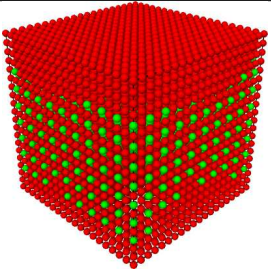
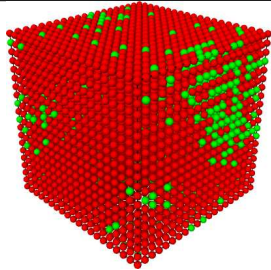
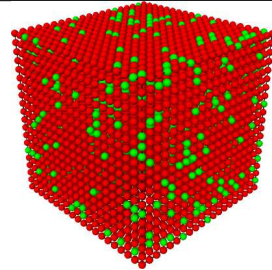
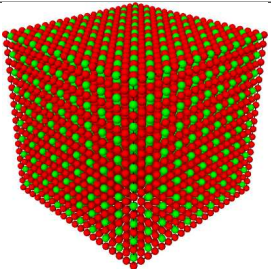
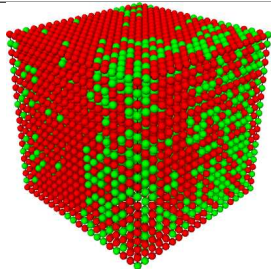
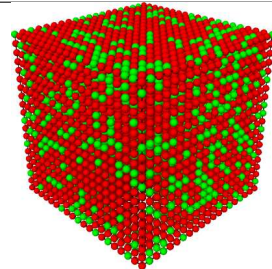
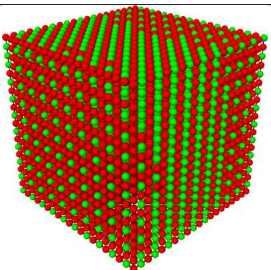
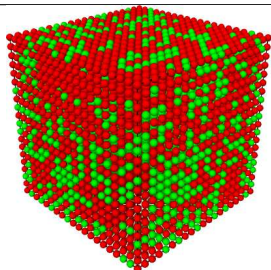
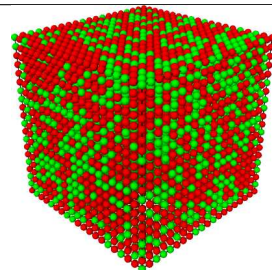
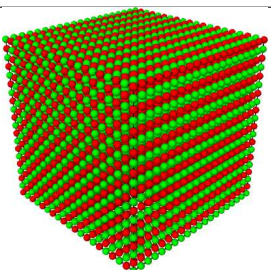
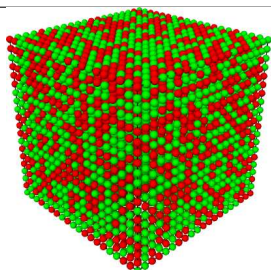
$c$	Etat du réseau relaxé lors de la montée en température		
0.25			
	Zr pur + C <sub>0.5</sub>	Zr pur + phase désord. riche en H	phase désordonnée
	$T < 850\text{K}$	$850\text{K} \leq T < 1050\text{K}$	$T \geq 1050\text{K}$
0.5			
	C <sub>0.5</sub>	Zr pur + phase désord. riche en H	phase désordonnée
	$T < 900\text{K}$	$900\text{K} \leq T < 1300\text{K}$	$T \geq 1300\text{K}$
0.75			
	C <sub>0.5</sub> + D <sub>1.0</sub>	Zr pur + phase désord. riche en H	phase désordonnée
	$T < 1000\text{K}$	$1000\text{K} \leq T < 1200\text{K}$	$T \geq 1200\text{K}$
1.0			
	D <sub>1.0</sub>	phase désordonnée	
	$T < 1000\text{K}$	$T \geq 1000\text{K}$	

TABLE 5.5. – Bilan des différents ordres chimiques H/lacune (code couleur : vert pour H, rouge pour  $\square$ ) issus des simulations Monte-Carlo, en fonction de la concentration et de la température (cas  $c \leq 1.0$ ).

5.4. Diagramme de phase de l'ordre chimique H-lacune sur le sous-réseau interstitiel tétraédrique

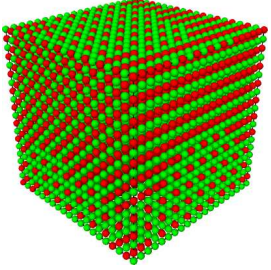
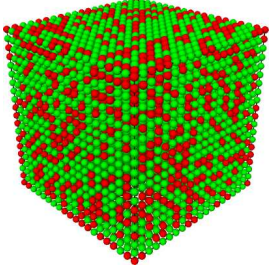
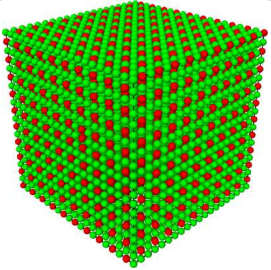
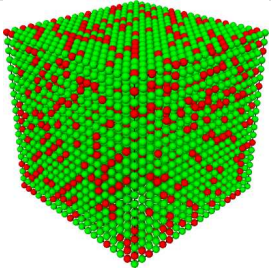
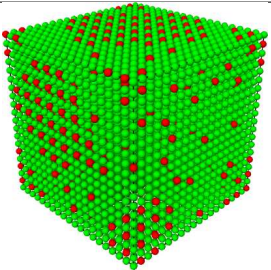
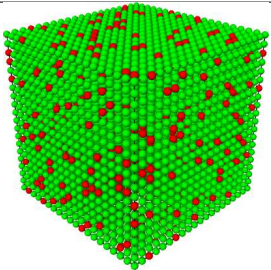
$c$	Etat du réseau relaxé lors de la montée en température	
1.25		
	$D_{1.0} + C_{1.5}$	phase désordonnée
	$T < 800K$	$T \geq 800K$
1.5		
	$C_{1.5}$	phase désordonnée
	$T < 600K$	$T \geq 600K$
1.75		
	$C_{1.5} + ZrH_2$	phase désordonnée
	$T < 300K$	$T \geq 300K$

TABLE 5.6. – Bilan des différents ordres chimiques H/lacune (code couleur : vert pour H, rouge pour  $\square$ ) issus des simulations Monte-Carlo, en fonction de la concentration et de la température (cas  $c > 1.0$ ).

ment fait figurer les limites d'existence expérimentales des différentes phases d'hydrures, issues de la Figure 1.7.

L'étude Monte-Carlo réalisée ici, qui reste préliminaire (effectuée à paramètre de maille fixé, et en considérant les hydrures de Zr CFC uniquement), pourra notamment être enrichie, à titre de perspective, en incluant les distortions du réseau (à l'aide des résultats obtenus en section 4.5, et en insérant les paramètres répulsifs de type Born-Mayer) et les autres variétés allotropiques (solutions solides HC  $\alpha$  et CC  $\beta$ , ce qui nécessite d'étudier la transférabilité de notre potentiel TB pour les structures de Zr-H HC et CC).

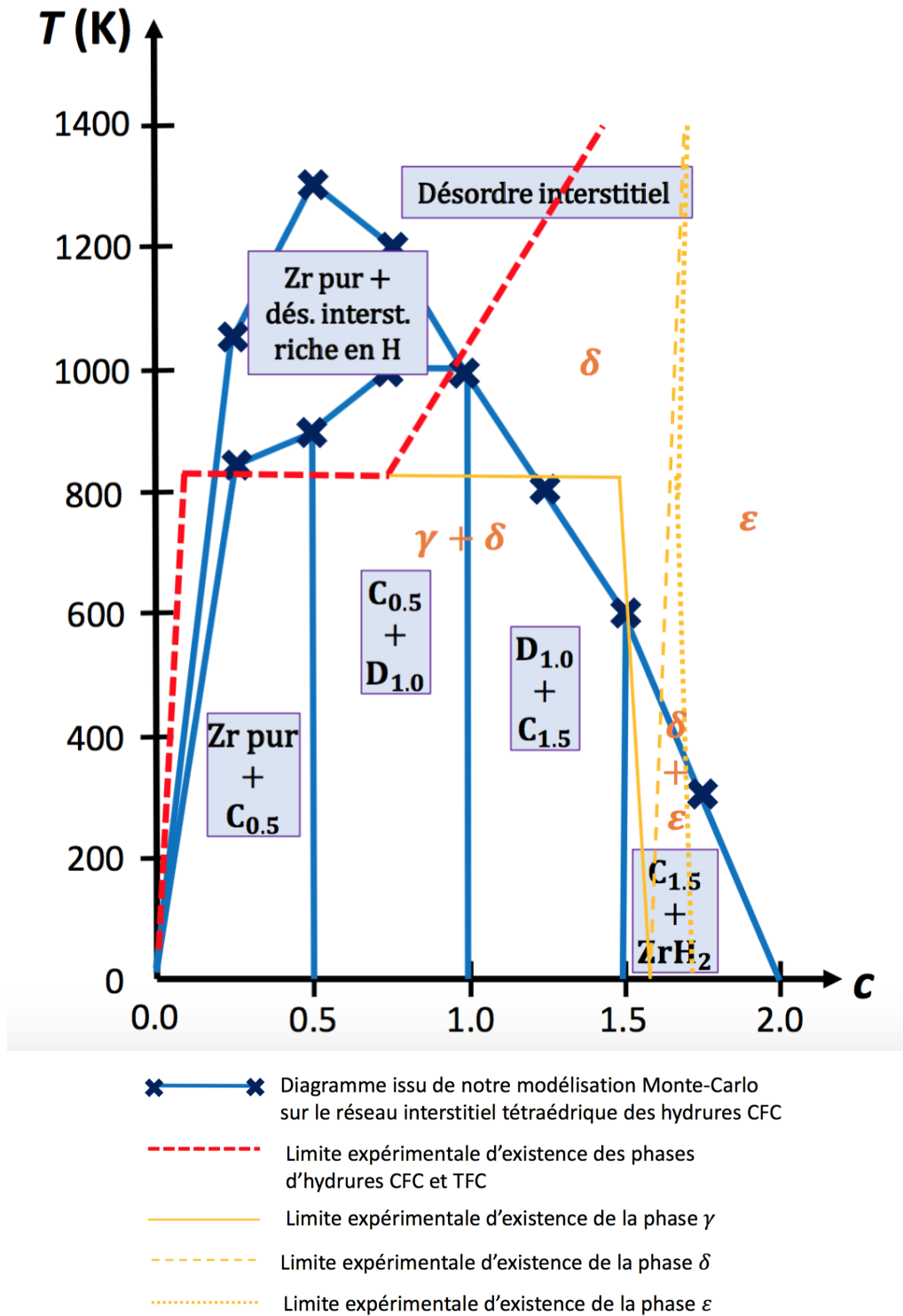


FIGURE 5.7. – Diagramme de phase schématique de l'ordre chimique H/lacune sur le sous-réseau interstitiel tétraédrique issu de notre modélisation Monte-Carlo, et comparaison avec le diagramme expérimental [123].

## Conclusion et perspectives

Après avoir exposé le contexte de sûreté nucléaire et la problématique de thèse, un état de l'art des connaissances actuelles sur le système Zr-H nous a conduit à définir les données à simuler, en l'occurrence, l'ordre chimique H/lacune sur le sous-réseau interstitiel tétraédrique des hydrures de Zr CFC et TFC. Ceci impose de bâtir un modèle énergétique atomistique à la fois précis (au centième d'eV, de façon à pouvoir distinguer deux phases ordonnées de même concentration en hydrogène, mais d'ordre chimique interstitiel différent), et peu coûteux numériquement (de façon à pouvoir être utilisé dans des approches thermostatistiques).

Le passage en revue des différents modèles énergétiques atomistiques nous a amené à opter pour un modèle énergétique de type Ising effectif dérivé des liaisons fortes (*Tight-Binding Ising Model* TBIM), basé sur des interactions de paires effectives entre atomes d'hydrogène, dérivées par calcul perturbatif sur l'état de désordre interstitiel (représenté en liaisons fortes), suivant la méthode dite des Perturbations Généralisée (GPM).

Partant d'une paramétrisation de l'Hamiltonien de Liaisons Fortes (TB) propre au système Zr-H (améliorée à partir de [59]), nous avons mis en œuvre la Méthode des Perturbations Généralisée (GPM), basée sur une représentation de l'état interstitiel désordonné *via* l'Approximation du Potentiel Cohérent (TB-CPA). Le calcul perturbatif des interactions multiatomiques entre atomes d'hydrogène en TB-CPA-GPM a révélé une prépondérance des interactions de paires H-H sur les interactions multiatomiques d'ordre supérieur (triplets H-H-H et quadruplets H-H-H-H), nous permettant ainsi de réduire le modèle énergétique à un modèle d'interactions de paires H-H, dit Modèle d'Ising effectif dérivé des liaisons fortes (TBIM).

Ce TBIM, prenant en compte les interactions de paires entre premiers, seconds, troisièmes et quatrièmes voisins hydrogène  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$  et  $V_4$  sur le sous-réseau interstitiel (interactions de paires négligeables au-delà des quatrièmes voisins), présente une prédominance des  $V_3$  (caractérisant le rôle prépondérant des paires de troisièmes voisins hydrogène dans la mise en ordre sur le sous-réseau interstitiel), et des signes d'interactions tels que  $V_1 > 0$  et  $V_2, V_3, V_4 < 0$  (traduisant le fait qu'un atome d'H tend à s'entourer préférentiellement, sur le sous-réseau interstitiel, de lacunes aux premiers voisinages et d'atomes d'hydrogène aux seconds, troisièmes et quatrièmes voisinages).

Le modèle TBIM a ensuite été validé par calcul comparatif d'énergies de structures ordonnées : d'une part, reconstruction à l'aide du TBIM (ce qui a notamment révélé l'importance de la prise en compte des phénomènes de concentra-

tion locale), et, d'autre part, méthodes de structures ordonnées TB (diagonalisation et fraction continue) et DFT (dans le cadre d'une collaboration avec R. Besson, UMET Lille 1). En particulier, la démarche a révélé une très bonne cohérence entre les séquences énergétiques TBIM et DFT, traduisant ainsi l'aptitude du TBIM à caractériser l'ordre chimique H-lacune sur le sous-réseau interstitiel, et soulignant par ailleurs l'efficacité de la méthode des perturbations généralisée pour l'étude des hydrures interstitiels de métaux de transition. Les stabilités relatives des différentes structures ordonnées ont par ailleurs été interprétées par une analyse de symétrie orbitale.

Pour clore le développement du modèle énergétique, nous avons étudié l'impact des contraintes isotropes et axiales sur le TBIM. La démarche n'a pas révélé d'impact majeur des contraintes sur les potentiels de paire et les séquences, hormis une tendance à la stabilisation de la phase  $F_{1.0}$  (structure de type diamant) pour de fortes contractions peu envisageables physiquement.

Le TBIM a ensuite été employé à l'étude des phénomènes d'ordre-désordre sur le sous-réseau interstitiel en température, dans le cadre d'une approche thermostatique de type Monte-Carlo canonique.

La première étape a consisté à bâtir un modèle permettant de traduire les phénomènes de concentration locale, de façon à prévenir des effets non-physiques de ségrégation d'hydrogène (l'importance de la prise en compte de la concentration locale ayant par ailleurs été soulignée au chapitre précédent).

Une telle approche a dans un premier temps été mise en pratique pour l'étude de la transition ordre-désordre des phases thermodynamiquement stables à basse température. Ceci a permis, d'une part, de confirmer la stabilité thermodynamique des phases  $\gamma$  ( $c = 1.0$  et  $T < 550^\circ\text{C}$ ), et d'autre part de révéler, pour la phase  $\delta$ , la stabilité de deux variétés cristallographiques sur son domaine d'existence (ordre interstitiel de type  $C_{1.5}$  pour  $T < 327^\circ\text{C}$ , et désordre interstitiel pour  $T > 327^\circ\text{C}$ ), *a priori* non distinguables par les méthodes usuelles de caractérisation (DRX et MET).

Dans un second temps, l'exploration thermostatique pour une large gamme de concentration et de température a permis d'établir un diagramme de phase de l'ordre chimique H/lacune sur le sous-réseau interstitiel tétraédrique, révélant des domaines de stabilité et des coexistences de phase Zr pur CFC,  $C_{0.5}$ ,  $D_{1.0}$  (correspondant à la phase  $\gamma$ ),  $C_{1.5}$  (correspondant à la phase  $\delta$ ), et  $\text{ZrH}_2$  (correspondant à la phase  $\epsilon$ ).

Parmi les perspectives, nous pourrions dans un premier temps enrichir l'étude Monte-Carlo canonique en incluant les distortions du réseau (à l'aide des résultats obtenus en section 4.5, et en insérant les paramètres répulsifs de type Born-Mayer), les autres variétés allotropiques (solutions solides HC  $\alpha$  et CC  $\beta$ , ce qui nécessite d'étudier la transférabilité de notre potentiel TB pour les structures de Zr-H HC et CC) et éventuellement les termes d'entropie vibrationnelle. Dans un second temps, nous mettrions en œuvre une approche Monte-Carlo dans l'ensemble grand-canonique pour étudier les transitions entre les différentes phases



ordonnées.

Plus largement, notre méthodologie pourrait être transférée à d'autres types d'hydrures, de géométrie similaire (hydrures tétraédriques de métal CFC :  $\text{TiH}_c\text{□}_{2-c}$ ,  $\text{HfH}_c\text{□}_{2-c}$ ,  $\text{VH}_c\text{□}_{2-c}$ ) ou différente (hydrures interstitiels octaédriques tels que  $\text{PdH}_c\text{□}_{1-c}$ ). Elle pourrait également être employée à l'étude d'autres composés interstitiels, tels que les oxydes (zircone, *etc*).

# Bibliographie

- [1] AkaiKKR (MACHIKANEYAMA) Code. <http://kkk.issp.u-tokyo.ac.jp> (cf. p. 67).
- [2] SM ALLEN et JW CAHN. « Ground state structures in ordered binary alloys with second neighbor interactions ». In : *Acta Metallurgica* 20.3 (1972), p. 423 (cf. p. 65).
- [3] MAV ALVAREZ, JR SANTISTEBAN, P VIZCAINO et al. « Quantification of dislocations densities in zirconium hydride by X-ray line profile analysis ». In : *Acta Materialia* 117 (2016), p. 1 (cf. p. 28).
- [4] A AMBARD, C LECLERE, A LEGRIS et al. *The development of stress anisotropy in Zr hydrides during precipitation*. ESRF Experiment Report. Experiment number MA-2676. Déc. 2015 (cf. p. 28).
- [5] G AUTÈS. « Transport électronique polarisé en spin dans les contacts atomiques de fer ». Thèse de doct. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2008 (cf. p. 48).
- [6] JE BAILEY. « Electron microscope observations on the precipitation of zirconium hydride in zirconium ». In : *Acta metallurgica* 11.4 (1963), p. 267 (cf. p. 28).
- [7] J BAIR, MA ZAEEM et M TONKS. « A review on hydride precipitation in zirconium alloys ». In : *Journal of Nuclear Materials* 466 (2015), p. 12 (cf. p. 38).
- [8] S BANERJEE et P MUKHOPADHYAY. *Phase transformations : examples from titanium and zirconium alloys*. T. 12. Elsevier, 2010 (cf. p. 27).
- [9] RL BECK. « Zirconium-hydrogen phase system ». In : *Am. Soc. Metals, Trans. Quart.* 55 (1962) (cf. p. 29).
- [10] N BEER et DG PETTIFOR. « The recursion method and the estimation of local densities of states ». In : *The Electronic Structure of Complex Systems*. Springer, 1984, p. 769 (cf. p. 53).
- [11] CJ BEEVERS et MR WARREN. « The effect of prior deformation on the fracture characteristics of zirconium-hydrogen alloys ». In : *Journal of Nuclear Materials* 32.1 (1969), p. 146 (cf. p. 32).
- [12] NF BERK. « Electronic structure of alloy surfaces : Coherent-potential approximation ». In : *Surface Science* 48.2 (1975), p. 289 (cf. p. 54).

- [13] F BERTHIER, J CREUZE, R T  TOT et al. « Multilayer properties of superficial and intergranular segregation isotherms : A mean-field approach ». In : *Physical Review B* 65.19 (2002), p. 195413 (cf. p. 62).
- [14] F BERTHIER, B LEGRAND et G TRÉGLIA. « How to compare superficial and intergranular segregation ? A new analysis within the mixed SMA–TBIM approach ». In : *Acta materialia* 47.9 (1999), p. 2705–2715 (cf. p. 62).
- [15] R BESSON et R CANDELA. « Ab initio thermodynamics of fcc H-Zr and formation of hydrides ». In : *Computational Materials Science* 114 (2016), p. 254 (cf. p. 29, 62, 66, 90, 117).
- [16] GA BICKEL, LW GREEN, MWD JAMES et al. « The determination of hydrogen and deuterium in Zr–2.5 Nb material by hot vacuum extraction mass spectrometry ». In : *Journal of nuclear materials* 306.1 (2002), p. 21 (cf. p. 27).
- [17] A BIEBER et F GAUTIER. « Are multiatom interactions relevant for the determination of stability of ordered structures and short range order in binary transition metal alloys ? » In : *Journal of the Physical Society of Japan* 53.6 (1984), p. 2061 (cf. p. 62–64, 83).
- [18] A BIEBER et F GAUTIER. « Multiatom interactions, order and stability in binary transition metal alloys ». In : *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* 57.4 (1984), p. 335 (cf. p. 60, 62–64, 83).
- [19] M BILLONE, Y YAN, T BURTSEVA et al. *Cladding embrittlement during postulated loss-of-coolant accidents*. Rapp. tech. Argonne National Laboratory, 2008 (cf. p. 21).
- [20] MS BLACKMUR. « The Precipitation of Hydrides in Zirconium Alloys ». In : (2015) (cf. p. 31).
- [21] MS BLACKMUR, JD ROBSON, M PREUSS et al. « Zirconium hydride precipitation kinetics in Zircaloy-4 observed with synchrotron X-ray diffraction ». In : *Journal of Nuclear Materials* 464 (2015), p. 160 (cf. p. 28).
- [22] P BLAHA, K SCHWARZ, GKH MADSEN et al. « wien2k ». In : *Vienna : Technische Universität Vienna* (2001) (cf. p. 44, 73, 75).
- [23] J BLOMQVIST, J OLOFSSON, AM ALVAREZ et al. « Structure and Thermodynamical Properties of Zirconium hydrides from first-principle ». In : *Proceedings of the 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems—Water Reactors*. Springer. 2011, p. 671 (cf. p. 45).
- [24] W BOYES. *Instrumentation reference book*. Butterworth-Heinemann, 2009 (cf. p. 27).
- [25] E CADELANO et G CAPPELLINI. « Electronic structure of fluorides : general trends for ground and excited state properties ». In : *European Physical Journal B* 81.1 (2011), p. 115 (cf. p. 50).

- 
- [26] GJC CARPENTER. « The dilatational misfit of zirconium hydrides precipitated in zirconium ». In : *Journal of Nuclear Materials* 48.3 (1973), p. 264 (cf. p. 32).
- [27] GJC CARPENTER. « The precipitation of  $\gamma$ -zirconium hydride in zirconium ». In : *Acta Metallurgica* 26.8 (1978), p. 1225 (cf. p. 31).
- [28] DJ CHADI. « Energy-minimization approach to the atomic geometry of semiconductor surfaces ». In : *Physical Review Letters* 41.15 (1978), p. 1062 (cf. p. 47).
- [29] DJ CHADI et ML COHEN. « Special points in the Brillouin zone ». In : *Physical Review B* 8.12 (1973), p. 5747 (cf. p. 50, 76).
- [30] D CHATTARAJ, SC PARIDA, S DASH et al. « First principles study of the  $ZrX_2$  (X= H, D and T) compounds ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* 39.18 (2014), p. 9681 (cf. p. 45).
- [31] BA CHEADLE, CE COLEMAN et M IPOHORSKI. « Orientation of hydrides in zirconium alloy tubes ». In : *Zirconium in the Nuclear Industry*. ASTM International, 1984 (cf. p. 32).
- [32] AB CHEN et A SHER. « Gap Variation in Semiconductor Alloys and the Coherent-Potential Approximation ». In : *Physical Review Letters* 40.13 (1978), p. 900 (cf. p. 54).
- [33] LQ CHEN. « Phase-field models for microstructure evolution ». In : *Annual review of materials research* 32.1 (2002), p. 113 (cf. p. 39).
- [34] M CHRISTENSEN, W WOLF, CM FREEMAN et al. « Effect of alloying elements on the properties of Zr and the Zr–H system ». In : *Journal of Nuclear Materials* 445.1 (2014), p. 241 (cf. p. 26).
- [35] M CHRISTENSEN, W WOLF, C FREEMAN et al. « H in  $\alpha$ -Zr and in zirconium hydrides : solubility, effect on dimensional changes, and the role of defects ». In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 27.2 (2014), p. 025402 (cf. p. 45).
- [36] M CHRISTENSEN, W WOLF, C FREEMAN et al. « Diffusion of point defects, nucleation of dislocation loops, and effect of hydrogen in hcp-Zr : Ab initio and classical simulations ». In : *Journal of Nuclear Materials* 460 (2015), p. 82 (cf. p. 60, 66).
- [37] HC CHU, SK WU et RC KUO. « Hydride reorientation in Zircaloy-4 cladding ». In : *Journal of nuclear materials* 373.1 (2008), p. 319 (cf. p. 23).
- [38] F CLERI et V ROSATO. « Tight-binding potentials for transition metals and alloys ». In : *Physical Review B* 48.1 (1993), p. 22 (cf. p. 59).
- [39] *Code PythTB*. <http://physics.rutgers.edu/pythtb/about.html> (cf. p. 47).

- [40] RE COHEN, MJ MEHL et DA PAPACONSTANTOPOULOS. « Tight-binding total-energy method for transition and noble metals ». In : *Phys. Rev. B* 50 (19 nov. 1994), p. 14694 (cf. p. 47).
- [41] M COLBERT. « Etude du comportement de gaz rares dans une matrice céramique à haute température : modélisation par approches semi-empiriques ». Thèse de doct. Aix-Marseille, 2012 (cf. p. 20).
- [42] CE COLEMAN et D HARDIE. « The hydrogen embrittlement of zirconium in slow-bend tests ». In : *Journal of Nuclear Materials* 19.1 (1966), p. 1 (cf. p. 21).
- [43] CE COLEMAN et D HARDIE. « The hydrogen embrittlement of  $\alpha$ -zirconium—A review ». In : *Journal of the Less Common Metals* 11.3 (1966), p. 168 (cf. p. 21).
- [44] E CONFORTO, S COHENDOZ, P GIRAULT et al. « Hydride Precipitates in Zirconium Alloys : Evolution of Dissolution and Precipitation Temperatures During Thermal Cycling Correlated to Microstructure Features ». In : *TMS 2017 146th Annual Meeting & Exhibition Supplemental Proceedings*. Springer, 2017, p. 771 (cf. p. 28).
- [45] JWD CONNOLLY et AR WILLIAMS. « Density-functional theory applied to phase transformations in transition-metal alloys ». In : *Physical Review B* 27.8 (1983), p. 5169 (cf. p. 60, 61).
- [46] A COUET, AT MOTTA, RJ COMSTOCK et al. « Cold neutron prompt gamma activation analysis, a non-destructive technique for hydrogen level assessment in zirconium alloys ». In : *Journal of Nuclear Materials* 425.1-3 (2012), p. 211 (cf. p. 28).
- [47] RS DAUM, YS CHU et AT MOTTA. « Identification and quantification of hydride phases in Zircaloy-4 cladding using synchrotron X- ray diffraction ». In : *Journal of Nuclear Materials* 392.3 (2009), p. 453 (cf. p. 27, 28).
- [48] MS DAW et MI BASKES. « Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals ». In : *Physical review letters* 50.17 (1983), p. 1285 (cf. p. 59).
- [49] MS DAW et MI BASKES. « Embedded-atom method : Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals ». In : *Physical Review B* 29.12 (1984), p. 6443 (cf. p. 59).
- [50] J DELTOUR. « The computation of lattice frequency distribution functions by means of continued fractions ». In : *Physica* 39.3 (1968), p. 413 (cf. p. 51).
- [51] C DOMAIN. « Simulations atomiques ab initio des effets de l'hydrogène et de l'iode dans le zirconium ». Thèse de doct. Lille 1, 2002 (cf. p. 90).
- [52] C DOMAIN, R BESSON et A LEGRIS. « Atomic-scale Ab-initio study of the Zr-H system : I. Bulk properties ». In : *Acta materialia* 50.13 (2002), p. 3513 (cf. p. 45).

- [53] C DOMAIN, R BESSON et A LEGRIS. « Atomic-scale ab initio study of the Zr–H system : II. Interaction of H with plane defects and mechanical properties ». In : *Acta Materialia* 52.6 (2004), p. 1495 (cf. p. 45).
- [54] F DUCASTELLE. « Modules élastiques des métaux de transition ». In : *Journal de Physique* 31.11-12 (1970), p. 1055 (cf. p. 47, 59).
- [55] F DUCASTELLE. « Electronic Structure and Ordering ». In : *Le Journal de Physique Colloques* 38.C7 (1977), p. C7–272 (cf. p. 64).
- [56] F DUCASTELLE. *Order and phase stability in alloys*. North-Holland Amsterdam, 1991 (cf. p. 114).
- [57] F DUCASTELLE et F GAUTIER. « Generalized perturbation theory in disordered transitional alloys : Applications to the calculation of ordering energies ». In : *Journal of Physics F : Metal Physics* 6.11 (1976), p. 2039 (cf. p. 62, 64).
- [58] F DUCASTELLE et G TRÉGLIA. « Thermodynamic derivation of the coherent potential approximation and ordering processes in transition alloys ». In : *Journal of Physics F : Metal Physics* 10.10 (1980), p. 2137 (cf. p. 62, 64).
- [59] A DUFRESNE. « Modélisation atomistique de la précipitation des hydrures de zirconium : Méthodologie de développement d’un potentiel en liaisons fortes ». Thèse de doct. Aix-Marseille, 2014 (cf. p. 23, 29, 42–44, 46, 47, 49, 52, 55, 57, 59, 60, 66–68, 73, 75, 126).
- [60] R DUTTON et MP PULS. « A theoretical model for hydrogen induced subcritical crack growth ». In : *Effect of Hydrogen on Behavior of Materials* (1976), p. 512 (cf. p. 38).
- [61] H EMMERICH. « Advances of and by phase-field modelling in condensed-matter physics ». In : *Advances in Physics* 57.1 (2008), p. 1 (cf. p. 39).
- [62] JS FAULKNER. « Electronic states of substoichiometric compounds and application to palladium hydride ». In : *Phys. Rev. B* 13 (6 1976), p. 2391 (cf. p. 54–57, 67).
- [63] MW FINNIS et JE SINCLAIR. « A simple empirical N-body potential for transition metals ». In : *Philosophical Magazine A* 50.1 (1984), p. 45 (cf. p. 59).
- [64] JP GASPARD et F CYROT-LACKMANN. « Density of states from moments. Application to the impurity band ». In : *Journal of Physics C : Solid State Physics* 6.21 (1973), p. 3077 (cf. p. 51).
- [65] F GAUTIER, F DUCASTELLE et J GINER. « Ordering and segregation processes in transition metal alloys in relation to their electronic structures ». In : *Philosophical Magazine* 31.6 (1975), p. 1373 (cf. p. 62, 64).

- [66] A GONIS, PP SINGH, PEA TURCHI et al. « Use of the Ising model in the study of substitutional alloys ». In : *Physical Review B* 51.4 (1995), p. 2122 (cf. p. 64).
- [67] CM GORINGE, DR BOWLER et E HERNANDEZ. « Tight-binding modelling of materials ». In : *Reports on Progress in Physics* 60.12 (1997), p. 1447 (cf. p. 47).
- [68] LW GREEN, GA BICKEL, PK LEESON et al. « A hot vacuum extraction mass spectrometric system for determination of H and D in zirconium ». In : *AECL Report No. 11342*. 1996, p. 95 (cf. p. 27).
- [69] M GROSSE et N KARDJILOV. « Which resolution can be achieved in practice in neutron imaging experiments?—A general view and application on the Zr-ZrH<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>-ZrN systems ». In : *Physics Procedia* 88 (2017), p. 266 (cf. p. 28).
- [70] Y GUÉRIN et J HENCKES. « Conception et fabrication de combustibles à base d'uranium ». In : *Techniques de l'ingénieur. Génie Nucléaire* BN3620 (2008) (cf. p. 19).
- [71] EA GULBRANSEN et KF ANDREW. « Oxidation Studies on Zirconium Alloys in High-Pressure Liquid Water at 360° C ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 116.5 (1969), p. 659 (cf. p. 27).
- [72] WK HAA et SH YEAK. « Polynomial fitting of tight-binding method in carbon ». In : *AIP Conference Proceedings*. T. 1830. 1. AIP Publishing. 2017, p. 020039 (cf. p. 47).
- [73] D HARDIE et MW SHANAHAN. « Stress reorientation of hydrides in zirconium-2.5% niobium ». In : *Journal of Nuclear Materials* 55.1 (1975), p. 1 (cf. p. 23, 32).
- [74] R HAYDOCK, V HEINE et MJ KELLY. « Electronic structure based on the local atomic environment for tight-binding bands ». In : *Journal of Physics C : Solid State Physics* 5.20 (1972), p. 2845 (cf. p. 51).
- [75] R HAYDOCK, V HEINE et MJ KELLY. « Electronic structure based on the local atomic environment for tight-binding bands. II ». In : *Journal of Physics C : Solid State Physics* 8.16 (1975), p. 2591 (cf. p. 53).
- [76] E HILLNER. *Hydrogen absorption in Zircaloy during aqueous corrosion, effect of environment*. Rapp. tech. Westinghouse Electric Corp. Bettis Atomic Power Lab., Pittsburgh, 1964 (cf. p. 27).
- [77] P HOHENBERG et W KOHN. « Inhomogeneous electron gas ». In : *Physical Review* 136.3B (1964), B864 (cf. p. 43).
- [78] L HOLLIGER, A LEGRIS et R BESSON. « Hexagonal-based ordered phases in H-Zr ». In : *Physical Review B* 80.9 (2009), p. 094111 (cf. p. 45, 62, 66).

- [79] J HUBBARD. « Electron correlations in narrow energy bands ». In : *Proc. R. Soc. Lond. A* 276.1365 (1963), p. 238 (cf. p. 45).
- [80] S KASS. « Hydrogen Pickup in Various Zirconium Alloys during Corrosion Exposure in High- Temperature Water and Steam ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 107.7 (1960), p. 594 (cf. p. 27).
- [81] JJ KEARNS. « Terminal solubility and partitioning of hydrogen in the alpha phase of zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4 ». In : *Journal of nuclear materials* 22.3 (1967), p. 292 (cf. p. 30).
- [82] JJ KEARNS et CR WOODS. « Effect of texture, grain size, and cold work on the precipitation of oriented hydrides in Zircaloy tubing and plate ». In : *Journal of Nuclear Materials* 20.3 (1966), p. 241 (cf. p. 32).
- [83] CP KEMPTER, RO ELLIOTT et KA GSCHNEIDNER JR. « Thermal expansion of delta and epsilon zirconium hydrides ». In : *The Journal of chemical physics* 33.3 (1960), p. 837 (cf. p. 28, 29).
- [84] TC KERSCHER, G SCHÖLLHAMMER, P HERZIG et al. « First-principles study of hydrogen ordering in lanthanum hydride and its effect on the metal-insulator transition ». In : *Physical Review B* 86.1 (2012), p. 014107 (cf. p. 62).
- [85] D KHATAMIAN et VC LING. « Hydrogen solubility limits in  $\alpha$ - and  $\beta$ -zirconium ». In : *Journal of alloys and compounds* 253 (1997), p. 162 (cf. p. 27).
- [86] SD KIM, Y RHYIM, JS KIM et al. « Characterization of zirconium hydrides in Zircaloy-4 cladding with respect to cooling rate ». In : *Journal of Nuclear Materials* 465 (2015), p. 731 (cf. p. 28).
- [87] YS KIM. « Comment on ‘The first step for delayed hydride cracking in zirconium alloys’ by GA McRae et al., *J. Nucl. Mater.* 396 (2010) 130–143 ». In : *Journal of Nuclear Materials* 396.1 (2010), p. 144 (cf. p. 38).
- [88] YS KIM, SB AHN et YM CHEONG. « Precipitation of crack tip hydrides in zirconium alloys ». In : *Journal of alloys and compounds* 429.1 (2007), p. 221 (cf. p. 38).
- [89] J KLIMA. « Density of states of substoichiometric  $\text{TiC}_{1-x}$  ». In : *Journal of Physics C : Solid State Physics* 12.18 (1979), p. 3691 (cf. p. 54, 56).
- [90] J KLIMA, P WEINBERGER, P HERZIG et al. « Effective pair interactions in transition metal carbides and nitrides ». In : *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* 90.4 (1993), p. 407 (cf. p. 62).
- [91] W KOHN et N ROSTOKER. « Solution of the Schrödinger equation in periodic lattices with an application to metallic lithium ». In : *Physical Review* 94.5 (1954), p. 1111 (cf. p. 64).



- [92] W KOHN et LJ SHAM. « Self-consistent equations including exchange and correlation effects ». In : *Physical Review* 140.4A (1965), A1133 (cf. p. 43).
- [93] AI KOLESNIKOV, AM BALAGUROV, IO BASHKIN et al. « Neutron scattering studies of ordered gamma-ZrD ». In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 6.43 (1994), p. 8977 (cf. p. 29).
- [94] J KORRINGA. « On the calculation of the energy of a Bloch wave in a metal ». In : *Physica* 13.6-7 (1947), p. 392 (cf. p. 64).
- [95] G KRESSE et J FURTHMÜLLER. « Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set ». In : *Computational materials science* 6.1 (1996), p. 15 (cf. p. 44, 68, 94).
- [96] G KRESSE et J FURTHMÜLLER. « Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set ». In : *Physical review B* 54.16 (1996), p. 11169 (cf. p. 44, 68, 94).
- [97] G KRESSE et J HAFNER. « Ab initio molecular dynamics for liquid metals ». In : *Physical Review B* 47.1 (1993), p. 558 (cf. p. 44, 68, 94).
- [98] G KRESSE et J HAFNER. « Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium ». In : *Physical Review B* 49.20 (1994), p. 14251 (cf. p. 44, 68, 94).
- [99] P LAMBIN et JP GASPARD. « Continued-fraction technique for tight-binding systems. A generalized-moments method ». In : *Physical Review B* 26.8 (1982), p. 4356 (cf. p. 51).
- [100] JP LANDESMAN, G TRÉGLIA, P TURCHI et al. « Electronic structure and pairwise interactions in substoichiometric transition metal carbides and nitrides ». In : *Journal de Physique* 46.6 (1985), p. 1001 (cf. p. 54, 62, 67, 68, 76, 77).
- [101] JP LANDESMAN, P TURCHI, F DUCASTELLE et al. « Electronic structure and stability of vacancy-ordered compounds of transition metal carbides and nitrides ». In : *MRS Online Proceedings Library Archive* 21 (1982) (cf. p. 62).
- [102] L LANZANI et M RUCH. « Comments on the stability of zirconium hydride phases in Zircaloy ». In : *Journal of Nuclear Materials* 324.2 (2004), p. 165 (cf. p. 29, 30, 34, 90, 118).
- [103] GG LIBOWITZ. *The Zirconium-Hydrogen System at High Hydrogen Contents*. Rapp. tech. Atomics International. Div. of North American Aviation, Inc., Canoga Park, Calif., 1960 (cf. p. 27).
- [104] GG LIBOWITZ. « A pressure-composition-temperature study of the zirconium-hydrogen system at high hydrogen contents ». In : *Journal of Nuclear Materials* 5.2 (1962), p. 228 (cf. p. 27, 29, 32).

- [105] BH LIM, HS HONG et KS LEE. « Measurements of hydrogen permeation and absorption in zirconium oxide scales ». In : *Journal of nuclear materials* 312.2-3 (2003), p. 134 (cf. p. 27).
- [106] IH LIU et CH YANG. « Nondestructive characterization of Zircaloy tubes with hydride rims ». In : *Proc. Symp. Ultrason. Electron.* T. 27. 2006. 2006, p. 227 (cf. p. 28).
- [107] A LOPES, G TRÉGLIA, C MOTTET et al. « Ordering and surface segregation in Co 1- c Pt c nanoparticles : A theoretical study from surface alloys to nanoalloys ». In : *Physical Review B* 91.3 (2015), p. 035407 (cf. p. 62).
- [108] SC LUMLEY. « Atomistic simulation of hydrogen and hydrides in zirconium and zirconium alloys ». Thèse de doct. Imperial College London, 2013 (cf. p. 45).
- [109] SC LUMLEY, RW GRIMES, ST MURPHY et al. « The thermodynamics of hydride precipitation : The importance of entropy, enthalpy and disorder ». In : *Acta Materialia* 79 (2014), p. 351 (cf. p. 45).
- [110] T MAIMAITIYILI. *Phase transformation and stability studies of the Zr-H system*. Lund University, 2015 (cf. p. 20, 29, 30, 34, 118).
- [111] T MAIMAITIYILI, A STEUWER, J BLOMQUIST et al. « Observation of the  $\delta$  to  $\varepsilon$  Zr-hydride transition by in-situ synchrotron X-ray diffraction ». In : *Crystal Research and Technology* 51.11 (2016), p. 663 (cf. p. 28).
- [112] GA MCRAE, CE COLEMAN et BW LEITCH. « The first step for delayed hydride cracking in zirconium alloys ». In : *Journal of Nuclear Materials* 396.1 (2010), p. 130 (cf. p. 38).
- [113] MJ MEHL et DA PAPACONSTANTOPOULOS. « Applications of a tight-binding total-energy method for transition and noble metals : Elastic constants, vacancies, and surfaces of monatomic metals ». In : *Physical Review B* 54.7 (1996), p. 4519 (cf. p. 47).
- [114] AT MOTTA et LQ CHEN. « Hydride formation in zirconium alloys ». In : *Jom* 64.12 (2012), p. 1403 (cf. p. 21, 23, 29, 30, 32, 39).
- [115] *Munich SPRKKR-program package*. <http://ebert.cup.uni-muenchen.de/> (cf. p. 67).
- [116] H MUTA, Y ETOH, Y OHISHI et al. « Ab initio study of hydrogen diffusion in zirconium oxide ». In : *Journal of nuclear science and technology* 49.5 (2012), p. 544 (cf. p. 27).
- [117] M NAKATSUKA, K UCHIDA, A MIYAZAKI et al. « Interpretation of acoustic parameters obtained by EMAR measurement for non-destructive hydrogen concentration measurement in Zr alloy ». In : *Journal of nuclear science and technology* 44.6 (2007), p. 902 (cf. p. 27).

- [118] PP NARANG, GL PAUL et KNR TAYLOR. « Location of hydrogen in  $\alpha$ -zirconium ». In : *Journal of the Less Common Metals* 56.1 (1977), p. 125 (cf. p. 30).
- [119] B NATH, GW LORIMER et N RIDLEY. « Effect of hydrogen concentration and cooling rate on hydride precipitation in  $\alpha$ -zirconium ». In : *Journal of Nuclear Materials* 58.2 (1975), p. 153 (cf. p. 29, 30).
- [120] DO NORTHWOOD et U KOSASIH. « Hydrides and delayed hydrogen cracking in zirconium and its alloys ». In : *International metals reviews* 28.1 (1983), p. 92 (cf. p. 21).
- [121] DO NORTHWOOD et DTH LIM. « A TEM metallographic study of hydrides in a Zr-2.5 wt% Nb alloy ». In : *Metallography* 14.1 (1981), p. 21 (cf. p. 29, 32).
- [122] *NRL-TB Codes*. <http://esd.spacs.gmu.edu/tb/> (cf. p. 47, 57, 58).
- [123] H OKAMOTO. « H-Zr (hydrogen-zirconium) ». In : *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 27.5 (2006), p. 548 (cf. p. 24, 118, 125).
- [124] PAT OLSSON, AR MASSIH, Jakob BLOMQVIST et al. « Ab initio thermodynamics of zirconium hydrides and deuterides ». In : *Computational Materials Science* 86 (2014), p. 211 (cf. p. 45).
- [125] DA PAPACONSTANTOPOULOS et PM LAUFER. « Calculations of the electronic structure of disordered transition metal dihydrides ». In : *Journal of the Less Common Metals* 130 (1987), p. 229 (cf. p. 54, 56, 57, 78).
- [126] DA PAPACONSTANTOPOULOS, PM LAUFER et AC SWITENDICK. « Theory of electronic states in disordered alloy hydrides ». In : *Hydrogen in disordered and amorphous solids*. Springer, 1986, p. 139 (cf. p. 57, 67).
- [127] DA PAPACONSTANTOPOULOS et MJ MEHL. « The Slater–Koster tight-binding method : a computationally efficient and accurate approach ». In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 15.10 (2003), R413 (cf. p. 47, 57, 58).
- [128] LB PAUL, JM FEDERICO, P JANE et al. « Chemical thermodynamics of zirconium ». In : *Amsterdam : Elsevier Science* (2005) (cf. p. 29, 34, 118).
- [129] AT PAXTON et al. « An introduction to the tight binding approximation–implementation by diagonalisation ». In : *NIC Series* 42 (2009), p. 145 (cf. p. 46).
- [130] MP PULS. « The effects of misfit and external stresses on terminal solid solubility in hydride-forming metals ». In : *Acta Metallurgica* 29.12 (1981), p. 1961 (cf. p. 31).
- [131] MP PULS. « Elastic and plastic accommodation effects on metal-hydride solubility ». In : *Acta Metallurgica* 32.8 (1984), p. 1259 (cf. p. 31).

- 
- [132] MP PULS. « Effects of crack tips stress states and hydride-matrix interaction stresses on delayed hydride cracking ». In : *Metallurgical Transactions A* 21.11 (1990), p. 2905 (cf. p. 21).
- [133] MP PULS. « Review of the thermodynamic basis for models of delayed hydride cracking rate in zirconium alloys ». In : *Journal of nuclear materials* 393.2 (2009), p. 350 (cf. p. 38).
- [134] MP PULS, SQ SHI et J RABIER. « Experimental studies of mechanical properties of solid zirconium hydrides ». In : *Journal of nuclear materials* 336.1 (2005), p. 73 (cf. p. 21, 22).
- [135] K PUTTENEERS et F BROSENS. « Monte Carlo implementation of density-functional theory ». In : *Physical Review B* 86.8 (2012), p. 085115 (cf. p. 58).
- [136] S RAJASEKHARA, K HATTAR, V TIKARE et al. *Hydride formation in cladding materials studied via in-situ environmental heating transmission electron microscopy*. Rapp. tech. Sandia National Laboratories, 2012 (cf. p. 28).
- [137] MJ RICHARDS et JW CAHN. « Pairwise interactions and the ground state of ordered binary alloys ». In : *Acta Metallurgica* 19.11 (1971), p. 1263 (cf. p. 65).
- [138] JH ROOT et RWL FONG. « Neutron diffraction study of the precipitation and dissolution of hydrides in Zr-2.5 Nb pressure tube material ». In : *Journal of nuclear materials* 232.1 (1996), p. 75 (cf. p. 30, 31).
- [139] JH ROOT, WM SMALL, D KHATAMIAN et al. « Kinetics of the  $\delta$  to  $\gamma$  zirconium hydride transformation in Zr-2.5 Nb ». In : *Acta Materialia* 51.7 (2003), p. 2041 (cf. p. 30, 31).
- [140] JH ROSE, J FERRANTE et JR SMITH. « Universal binding energy curves for metals and bimetallic interfaces ». In : *Physical Review Letters* 47.9 (1981), p. 675 (cf. p. 47).
- [141] M RUDA, D FARKAS et J ABRIATA. « Embedded-atom interatomic potentials for hydrogen in metals and intermetallic alloys ». In : *Physical Review B* 54.14 (1996), p. 9765 (cf. p. 60, 66).
- [142] JM SANCHEZ, F DUCASTELLE et D GRATIAS. « Generalized cluster description of multicomponent systems ». In : *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications* 128.1-2 (1984), p. 334 (cf. p. 60).
- [143] M SANSA, A DHOUIB, F RIBEIRO et al. « Tight-binding modelling of ferromagnetic metals and alloys ». In : *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 25.8 (2017), p. 084004 (cf. p. 45).
- [144] S SAPRA, N SHANTHI et DD SARMA. « Realistic tight-binding model for the electronic structure of II-VI semiconductors ». In : *Physical Review B* 66.20 (2002), p. 205202 (cf. p. 47).

- [145] YS SAYI, PS SHANKARAN, CS YADAV et al. *Chemical aspects of hydrogen ingress in zirconium and zircaloy pressure tubes : ageing management of Indian PHWR coolant channels-determination of hydrogen and deuterium*. Rapp. tech. Bhabha Atomic Research Centre, 2009 (cf. p. 27).
- [146] A SENHAJI. « Etude théorique du dépôt de couches minces métalliques : de la structure électronique à la cinétique ». Thèse de doct. Université de Paris-Sud, 1993 (cf. p. 65).
- [147] A SHABAEV, DA PAPACONSTANTOPOULOS, MJ MEHL et al. « First-principles calculations and tight-binding molecular dynamics simulations of the palladium-hydrogen system ». In : *Physical Review B* 81.18 (2010), p. 184103 (cf. p. 57).
- [148] SQ SHI et Z XIAO. « A quantitative phase field model for hydride precipitation in zirconium alloys : Part I. Development of quantitative free energy functional ». In : *Journal of Nuclear Materials* 459 (2015), p. 323 (cf. p. 38).
- [149] H SHIBA. « A reformulation of the coherent potential approximation and its applications ». In : *Progress of Theoretical Physics* 46.1 (1971), p. 77 (cf. p. 61, 64).
- [150] Y SHINOHARA, H ABE, T IWAI et al. « In situ TEM observation of growth process of zirconium hydride in Zircaloy-4 during hydrogen ion implantation ». In : *Journal of nuclear science and technology* 46.6 (2009), p. 564 (cf. p. 28).
- [151] SS SIDHU, NS Satya MURTHY, FP CAMPOS et al. « Advances in Chemistry Series, No. 39 ». In : *Amer. Chem. Soc* (1963), p. 87 (cf. p. 29, 31, 34, 117).
- [152] RN SINGH, R KISHORE, S MUKHERJEE et al. *Hydrogen charging, hydrogen content analysis and metallographic examination of hydride in Zirconium alloys*. Rapp. tech. Bhabha Atomic Research Centre, 2003 (cf. p. 27).
- [153] *Site Web ANR*. <http://www.agence-nationale-recherche.fr/?Projet=ANR-12-BS09-0029> (cf. p. 28, 68).
- [154] *Site Web Cadarache*. <http://www-cadarache.cea.fr> (cf. p. 19).
- [155] *Site Web IRSN*. [https://www.irsn.fr/FR/connaissances/Installations\\_nucleaires/Les-centrales-nucleaires/reacteurs-nucleaires-France/Pages/1-reacteurs-nucleaires-France-Fonctionnement.aspx](https://www.irsn.fr/FR/connaissances/Installations_nucleaires/Les-centrales-nucleaires/reacteurs-nucleaires-France/Pages/1-reacteurs-nucleaires-France-Fonctionnement.aspx) (cf. p. 20).
- [156] JC SLATER et GF KOSTER. « Simplified LCAO method for the periodic potential problem ». In : *Physical Review* 94.6 (1954), p. 1498 (cf. p. 47).
- [157] M SLUITER et PEA TURCHI. « Electronic theory of phase stability in substitutional alloys : The generalized perturbation method versus the Connolly-Williams method ». In : *Physical Review B* 40.16 (1989), p. 11215 (cf. p. 62).

- [158] M SLUITER, PEA TURCHI, DD JOHNSON et al. « A first-principles study of short range order in Cu-Zn ». In : *MRS Online Proceedings Library Archive* 166 (1989) (cf. p. 60, 62).
- [159] M SLUITER, PEA TURCHI, FJ PINSKI et al. « A first-principles study of phase stability in Ni-Al and Ni-Ti alloys ». In : *High Temperature Aluminides and Intermetallics*. Elsevier, 1992, p. 1–8 (cf. p. 62).
- [160] WM SMALL, JH ROOT et D KHATAMIAN. « Observation of kinetics of  $\gamma$  zirconium hydride formation in Zr-2.5 Nb by neutron diffraction ». In : *Journal of nuclear materials* 256.2 (1998), p. 102 (cf. p. 30, 31).
- [161] T SMITH. « Kinetics and mechanism of hydrogen permeation of oxide films on zirconium ». In : *Journal of Nuclear Materials* 18.3 (1966), p. 323 (cf. p. 27).
- [162] P SOVEN. « Coherent-potential model of substitutional disordered alloys ». In : *Physical Review* 156.3 (1967), p. 809 (cf. p. 53–55).
- [163] D SPANJAARD et MC DESJONQUÈRES. « Comment on " Universal features of bonding in metals " ». In : *Physical Review B* 30.8 (1984), p. 4822 (cf. p. 47).
- [164] TC SPENCE, DS REED et al. « Corrosion Resistant Zirconium Castings ». In : *CORROSION 2000*. NACE International. 2000 (cf. p. 22).
- [165] I STEINBACH. « Phase-field models in materials science ». In : *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 17.7 (2009), p. 073001 (cf. p. 39).
- [166] A STEUWER, JR SANTISTEBAN, M PREUSS et al. « Evidence of stress-induced hydrogen ordering in zirconium hydrides ». In : *Acta Materialia* 57.1 (2009), p. 145 (cf. p. 29, 34, 118).
- [167] S SUMAN, MK KHAN, M PATHAK et al. « Hydrogen in Zircaloy : Mechanism and its impacts ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* 40.17 (2015), p. 5976 (cf. p. 20, 26–29, 118).
- [168] S SUMAN, MK KHAN, M PATHAK et al. « Effects of  $\delta$ -hydride precipitated at a crack tip on crack instability in Zircaloy-4 ». In : *International Journal of Energy Research* 42.1 (2018), p. 284 (cf. p. 27).
- [169] L THUINET et R BESSON. « Ab initio study of competitive hydride formation in zirconium alloys ». In : *Intermetallics* 20.1 (2012), p. 24 (cf. p. 45).
- [170] D TOMANEK, AA ALIGIA et CA BALSEIRO. « Calculation of elastic strain and electronic effects on surface segregation ». In : *Physical review B* 32.8 (1985), p. 5051 (cf. p. 59).
- [171] G TRÉGLIA, F DUCASTELLE et F GAUTIER. « Generalised perturbation theory in disordered transition metal alloys : application to the self-consistent calculation of ordering energies ». In : *Journal of Physics F : Metal Physics* 8.7 (1978), p. 1437 (cf. p. 62, 64).

- [172] G TRÉGLIA, F DUCASTELLE et D SPANJAARD. « Perturbation treatment of correlations in transition metals ». In : *Journal de Physique* 41.3 (1980), p. 281 (cf. p. 45).
- [173] G TRÉGLIA, C GOYHENEX, C MOTTET et al. « Electronic Structure of Nanoalloys : A Guide of Useful Concepts and Tools ». In : *Nanoalloys*. Springer, 2012, p. 159 (cf. p. 54).
- [174] G TRÉGLIA, B LEGRAND et F DUCASTELLE. « Segregation and ordering at surfaces of transition metal alloys : the tight-binding Ising model ». In : *Europhysics Letters* 7.7 (1988), p. 575 (cf. p. 64, 67).
- [175] M TUPIN, F MARTIN, C BISOR et al. « Hydrogen diffusion process in the oxides formed on zirconium alloys during corrosion in pressurized water reactor conditions ». In : *Corrosion Science* 116 (2017), p. 1 (cf. p. 27).
- [176] P TURCHI. « Structure électronique et stabilité des alliages de métaux de transition : effets de structure cristalline et d'ordre configurationnel ». Thèse de doct. Université Paris VI, 1984 (cf. p. 59).
- [177] P TURCHI, F DUCASTELLE et G TRÉGLIA. « Band gaps and asymptotic behaviour of continued fraction coefficients ». In : *Journal of Physics C : Solid State Physics* 15.13 (1982), p. 2891 (cf. p. 50, 53, 95).
- [178] PEA TURCHI, GM STOCKS, WH BUTLER et al. « First-principles study of ordering properties of substitutional alloys using the generalized perturbation method ». In : *Physical Review B* 37.10 (1988), p. 5982 (cf. p. 60, 62, 64).
- [179] A VAN DER VEN, Q XU et J BHATTACHARYA. « First-principles prediction of hydride phase stability and the thermodynamics of decohesion ». In : *Effects of Hydrogen on Materials : Proceedings of the 2008 International Hydrogen Conference*. ASM International, 2009 (cf. p. 62).
- [180] B VELICKY. « Theory of electronic transport in disordered binary alloys : coherent-potential approximation ». In : *Physical Review* 184.3 (1969), p. 614 (cf. p. 53, 54).
- [181] L VERLET. « Computer" experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules ». In : *Physical review* 159.1 (1967), p. 98 (cf. p. 40).
- [182] JN WANKLYN, DR SILVESTER, J DALTON et al. *The corrosion of zirconium and its alloys in high temperature steam. Part II. The uptake of hydrogen during corrosion*. Rapp. tech. United Kingdom Atomic Energy Authority. Research Group. Atomic Energy Research Establishment, Harwell, Berks, England, 1961 (cf. p. 27).
- [183] D WHITWHAM. « Etude métallographique des alliages zirconium-hydrogène ». In : *Mém. Scient. Rev. Métallurgie* 57.1 (1960), p. 1 (cf. p. 30).

- 
- [184] D WHITWHAM, Melle A HUBER et J HERENGUEL. « Transformation pseudo-martensitique dans l'hydrure de zirconium ». In : *Acta Metallurgica* 7.2 (1959), p. 65 (cf. p. 32).
- [185] W WOLF et P HERZIG. « First-principles investigations of transition metal dihydrides, TH<sub>2</sub> : T= Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb ; energetics and chemical bonding ». In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 12.21 (2000), p. 4535 (cf. p. 45).
- [186] CH YEY et CH YANG. « Characterization of Zirconium Hydride Orientations in Zircaloy Cladding Tubes with a Laser Ultrasound Technique ». In : *AIP Conference Proceedings*. T. 1211. 1. AIP. 2010, p. 1340 (cf. p. 28).
- [187] F YONEZAWA. « A note on Electronic State of Random Lattice ». In : *Progress of Theoretical Physics* 31.3 (1964), p. 357 (cf. p. 55).
- [188] F YONEZAWA et T MATSUBARA. « Note on Electronic State of Random Lattice. II ». In : *Progress of Theoretical Physics* 35.3 (1966), p. 357 (cf. p. 55).
- [189] F YONEZAWA et K MORIGAKI. « Coherent Potential Approximation. Basic concepts and applications ». In : *Progress of Theoretical Physics Supplement* 53 (1973), p. 1 (cf. p. 53–55).
- [190] O ZANELATO, M PREUSS, JY BUFFIERE et al. « Synchrotron diffraction study of dissolution and precipitation kinetics of hydrides in Zircaloy-4 ». In : *Journal of Nuclear Materials* 420.1 (2012), p. 537 (cf. p. 31).
- [191] AD ZDETSIS. « A CPA Description of the Electronic Transport Properties of  $\alpha$ -GeH,  $\alpha$ -SiH and  $\alpha$ -SiGeH ». In : *Hydrogen in Disordered and Amorphous Solids*. Springer, 1986, p. 27 (cf. p. 54).
- [192] P ZHANG, BT WANG, CH HE et al. « First-principles study of ground state properties of ZrH<sub>2</sub> ». In : *Computational materials science* 50.12 (2011), p. 3297 (cf. p. 45).
- [193] Z ZHAO. « Identification d'une nouvelle phase d'hydrure de zirconium et modélisation à l'échelle mésoscopique de sa précipitation ». Thèse de doct. Lille 1, 2008 (cf. p. 29–32).
- [194] W ZHU, R WANG, G SHU et al. « First-principles study of different polymorphs of crystalline zirconium hydride ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 114.50 (2010), p. 22361 (cf. p. 45).
- [195] E ZUZEK, JP ABRIATA, A SAN-MARTIN et al. « The H-Zr (hydrogen-zirconium) system ». In : *Bulletin of alloy phase diagrams* 11.4 (1990), p. 385 (cf. p. 29, 34, 90, 117, 118).



# ANNEXES

## A. Démonstrations pour l'approche Monte-Carlo en concentration locale

Dans ce paragraphe :

- pour tout sous-ensemble de sites  $A$  de la boîte de simulation, la notation  $\mathfrak{C}_{\text{BOITE}}(A)$  désigne le complémentaire de  $A$  dans la boîte de simulation ;
- pour tout ensemble  $E$ , la notation  $\text{Card}(E)$  désigne le cardinal de  $E$ .

### A.1. Relation entre concentration globale et locale

En utilisant la définition (5.3) de la concentration locale, on peut écrire :

$$\frac{1}{\text{NBOITE}} \cdot \sum_{i=1}^{\text{NBOITE}} c_{\text{loc}}(i) = \frac{1}{\text{NBOITE}} \cdot \frac{1}{33} \cdot \underbrace{\sum_{i=1}^{\text{NBOITE}} \sum_{j \in \tilde{E}(i)} p_j^{\text{H}}}_{=S} \quad (.1)$$

Soit  $i$  un site de la boîte de simulation, ce site possède 32 sites voisins, qui sont les éléments de l'ensemble  $\tilde{E}(i) \cap \mathfrak{C}_{\text{BOITE}}(\{i\})$ .

Réciproquement, il y a 32 sites, distincts de  $i$ , qui possèdent  $i$  dans leur ensemble de voisins  $\tilde{E}(i)$ .

Il en résulte que parmi les  $33 \cdot \text{NBOITE}$  termes de la double somme  $S$ , il y a 33 termes qui prennent la valeur  $p_i^{\text{H}}$ .

Cet argument étant valable pour chacun des sites  $i$  de la boîte ( $i \in \{1, \dots, \text{NBOITE}\}$ ), on peut alors réarranger les termes pour écrire :

$$S = \sum_{i=1}^{\text{NBOITE}} 33 \cdot p_i^{\text{H}} \quad (.2)$$

En injectant (.2) dans l'égalité (.1) on obtient alors :

$$\frac{1}{\text{NBOITE}} \cdot \sum_{i=1}^{\text{NBOITE}} c_{\text{loc}}(i) = \frac{1}{\text{NBOITE}} \cdot \sum_{i=1}^{\text{NBOITE}} p_i^{\text{H}} \quad (.3)$$

Par identification avec la définition (5.1) de la concentration globale  $c$ , on obtient alors :

$$\frac{1}{\text{NBOITE}} \cdot \sum_{i=1}^{\text{NBOITE}} c_{\text{loc}}(i) = c \quad (.4)$$

On a ainsi démontré la formule (5.4).

## A.2. Preuve de la conservation de la concentration globale lors d'un échange d'occupation

Soient deux sites  $i_1$  et  $i_2$  de la boîte de simulation, vérifiant initialement :  $p_{i_1}^H = 1, p_{i_2}^H = 0$  ( $i_1$  occupé par un atome d'H,  $i_2$  par une lacune atomique  $\square$ ).

On réalise un échange d'occupation atomique entre ces deux sites, tel que, après échange :  $p_{i_1}^H = 0, p_{i_2}^H = 1$ .

On note, pour tout site  $l$  de la boîte de simulation :

- $c_{loc}^{AV}(l)$  la concentration locale avant échange et  $c_{loc}^{AP}(l)$  la concentration locale après échange (au sens de la formule (5.3)) ;
- $c^{AV}$  la concentration globale avant échange et  $c^{AP}$  la concentration globale après échange (au sens de la formule (5.1)).

Soit  $l$  un site de la boîte de simulation, on a, au vu de la définition (5.3) de la concentration locale :

- si  $l \in \tilde{E}(i_1) \cap \mathfrak{C}_{BOITE}(\tilde{E}(i_2))$ , alors  $c_{loc}^{AP}(l) = c_{loc}^{AV}(l) - \frac{1}{\text{Card}(\tilde{E}(i_1))} = c_{loc}^{AV}(l) - \frac{1}{33}$  ;
- si  $l \in \tilde{E}(i_2) \cap \mathfrak{C}_{BOITE}(\tilde{E}(i_1))$ , alors  $c_{loc}^{AP}(l) = c_{loc}^{AV}(l) + \frac{1}{\text{Card}(\tilde{E}(i_2))} = c_{loc}^{AV}(l) + \frac{1}{33}$  ;
- si  $l \in \tilde{E}(i_1) \cap \tilde{E}(i_2)$ , alors  $c_{loc}^{AP}(l) = c_{loc}^{AV}(l)$  ;
- si  $l \in \mathfrak{C}_{BOITE}(\tilde{E}(i_1)) \cap \mathfrak{C}_{BOITE}(\tilde{E}(i_2))$ , alors  $c_{loc}^{AP}(l) = c_{loc}^{AV}(l)$  .

De plus :

$$\begin{aligned}
\text{Card}(\tilde{E}(i_1) \cap \mathfrak{C}_{BOITE}(\tilde{E}(i_2))) &= \text{Card}(\tilde{E}(i_1)) + \text{Card}(\mathfrak{C}_{BOITE}(\tilde{E}(i_2))) \\
&\quad - \text{Card}(\tilde{E}(i_1) \cup \mathfrak{C}_{BOITE}(\tilde{E}(i_2))) \\
&= \text{Card}(\tilde{E}(i_1)) + \text{NBOITE} - \text{Card}(\tilde{E}(i_2)) \\
&\quad - \text{Card}(\tilde{E}(i_1) \cup \mathfrak{C}_{BOITE}(\tilde{E}(i_2))) \\
&= \text{NBOITE} - \text{Card}(\tilde{E}(i_1) \cup \mathfrak{C}_{BOITE}(\tilde{E}(i_2))) \\
&\quad (\text{car } \text{Card}(\tilde{E}(i_1)) = \text{Card}(\tilde{E}(i_2)) = 33) \\
&= \text{NBOITE} - \text{Card}(\mathfrak{C}_{BOITE}(\mathfrak{C}_{BOITE}(\tilde{E}(i_1)) \cap \tilde{E}(i_2))) \\
&\quad (\text{loi de De Morgan}) \\
&= \text{NBOITE} - (\text{NBOITE} - \text{Card}(\mathfrak{C}_{BOITE}(\tilde{E}(i_1)) \cap \tilde{E}(i_2))) \\
&= \text{Card}(\mathfrak{C}_{BOITE}(\tilde{E}(i_1)) \cap \tilde{E}(i_2)) \tag{.5}
\end{aligned}$$

On peut alors écrire :

$$\begin{aligned}
 c^{\text{AP}} &= \frac{1}{\text{NBOITE}} \cdot \sum_{l \in \text{BOITE}} c_{\text{loc}}^{\text{AP}}(l) \quad (\text{en utilisant l'équation (5.4)}) \\
 &= \frac{1}{\text{NBOITE}} \cdot \left( \sum_{l \in \tilde{E}(i_1) \cap \mathfrak{C}_{\text{BOITE}}(\tilde{E}(i_2))} \overbrace{c_{\text{loc}}^{\text{AP}}(l)}^{=c_{\text{loc}}^{\text{AV}}(l) - \frac{1}{33}} + \sum_{l \in \tilde{E}(i_2) \cap \mathfrak{C}_{\text{BOITE}}(\tilde{E}(i_1))} \overbrace{c_{\text{loc}}^{\text{AP}}(l)}^{=c_{\text{loc}}^{\text{AV}}(l) + \frac{1}{33}} \right. \\
 &\quad \left. + \sum_{l \in \tilde{E}(i_1) \cap \tilde{E}(i_2)} \overbrace{c_{\text{loc}}^{\text{AP}}(l)}^{=c_{\text{loc}}^{\text{AV}}(l)} + \sum_{l \in \mathfrak{C}_{\text{BOITE}}(\tilde{E}(i_1)) \cap \mathfrak{C}_{\text{BOITE}}(\tilde{E}(i_2))} \overbrace{c_{\text{loc}}^{\text{AP}}(l)}^{=c_{\text{loc}}^{\text{AV}}(l)} \right) \\
 &= \frac{1}{\text{NBOITE}} \cdot \left( \sum_{l \in \text{BOITE}} c_{\text{loc}}^{\text{AV}}(l) - \frac{1}{33} \cdot \text{Card}(\tilde{E}(i_1) \cap \mathfrak{C}_{\text{BOITE}}(\tilde{E}(i_2))) \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{33} \cdot \text{Card}(\tilde{E}(i_2) \cap \mathfrak{C}_{\text{BOITE}}(\tilde{E}(i_1))) \right) \\
 &= \frac{1}{\text{NBOITE}} \cdot \sum_{l \in \text{BOITE}} c_{\text{loc}}^{\text{AV}}(l) \quad (\text{en utilisant l'égalité (.5)}) \\
 &= c^{\text{AV}} \tag{.6}
 \end{aligned}$$

On en conclut que l'échange de deux particules d'occupations atomiques initiales différentes n'affecte pas la valeur de la concentration globale dans notre modèle.

### A.3. Démonstration de la stabilité préférentielle du désordre local concentré en hydrogène, par rapport au désordre homogène dans la boîte, dans le cas des faibles concentrations globales ( $c < 1.0$ )

Soit une boîte de simulation de concentration globale  $c$  (suivant la définition (5.1)), on se propose d'étudier deux types de répartition H/lacune, suivant l'exemple présenté sur le Tableau 5.4 :

- Répartition de type (a) : désordre H/□ homogène sur l'ensemble de la boîte, de concentration locale  $c_1 = c$ .
- Répartition de type (b) : répartition en une zone de type désordre local concentré en hydrogène, de concentration locale  $c_2 > c$ , et une zone de type domaine ségrégué en lacunes.

Pour pouvoir comparer les stabilités relatives des répartitions (a) et (b), il convient de comparer leurs énergies d'ordre globales  $E_{\text{ord}}((a))$  et  $E_{\text{ord}}((b))$  (au sens de la définition (5.6)).

**Calcul de  $E_{\text{ord}}((\mathbf{a}))$** 

On a :

$$\begin{aligned}
 E_{\text{ord}}((\mathbf{a})) &= \frac{1}{\text{NBOITE}} \cdot \sum_{i=1}^{\text{NBOITE}} E_{\text{loc}}(i) \quad (\text{d'après la définition (5.6)}) \\
 &\approx \frac{1}{\text{NBOITE}} \cdot \sum_{i=1}^{\text{NBOITE}} \frac{1}{2} \cdot \sum_{j=1}^4 t_{j\text{moy}}^{\text{desord}(c_1)} \cdot V_j(c_1) \\
 &= \frac{1}{2} \cdot \sum_{j=1}^4 t_{j\text{moy}}^{\text{desord}(c_1)} \cdot V_j(c_1) \\
 &= \frac{c_1}{2} \cdot \sum_{j=1}^4 t_{j\text{moy}}^{\text{ZrH}_2} \cdot V_j(c_1) \tag{.7}
 \end{aligned}$$

Les quatre fonctions  $\{V_j(c_1)\}_{j=1,2,3,4}$  étant des polynômes de degré inférieur ou égal à 2 (cf. formules (5.2)), on peut alors écrire :

$$E_{\text{ord}}((\mathbf{a})) = f(c_1) \tag{.8}$$

avec  $f$  la fonction définie par :

$$\begin{aligned}
 &[0 : 2] \longrightarrow \mathbb{R} \\
 f : & \\
 &u \longrightarrow \frac{u}{4} \cdot \sum_{j=1}^4 t_{j\text{moy}}^{\text{ZrH}_2} \cdot V_j(u) = a \cdot u^3 + b \cdot u^2 + d \cdot u + k \tag{.9}
 \end{aligned}$$

avec  $(a, b, d, k) \in \mathbb{R}^4$ .

**Calcul de  $E_{\text{ord}}((\mathbf{b}))$** 

Dans cette partie, on note  $\text{NZONE}$  le nombre total de sites de la zone riche en hydrogène, dans la répartition  $(\mathbf{b})$ .

En négligeant les phénomènes interfaciaux entre la zone lacunaire et la zone

désordonnée riche en hydrogène, on peut écrire :

$$\begin{aligned}
 E_{\text{ord}}((a)) &= \frac{1}{\text{NBOITE}} \cdot \sum_{i=1}^{\text{NBOITE}} E_{\text{loc}}(i) \quad (\text{d'après la définition (5.6)}) \\
 &\approx \frac{1}{\text{NZONE}} \cdot \sum_{i=1}^{\text{NZONE}} \frac{1}{2} \cdot \sum_{j=1}^4 t_{j\text{moy}}^{\text{desord}(c_2)} \cdot V_j(c_2) \\
 &= \frac{1}{2} \cdot \sum_{j=1}^4 t_{j\text{moy}}^{\text{desord}(c_2)} \cdot V_j(c_2) \\
 &= \frac{c_2}{2} \cdot \sum_{j=1}^4 t_{j\text{moy}}^{\text{ZrH}_2} \cdot V_j(c_2) \\
 &= f(c_2)
 \end{aligned} \tag{.10}$$

avec  $f$  la fonction polynômiale précédemment définie.

Sachant que  $E_{\text{ord}}((a)) = f(c_1)$  et  $E_{\text{ord}}((b)) = f(c_2)$ , la comparaison de ces deux énergies d'ordre nécessite de visualiser l'allure graphique de la fonction  $f$ .

La détermination des coefficients polynômiaux  $a$ ,  $b$ ,  $d$ , et  $k$  par identification des coefficients à l'aide des formules (5.2) fournit :

$$a = 0.02785 \text{ eV}; \quad b = -0.02175 \text{ eV}; \quad d = -0.1846 \text{ eV}; \quad k = 0 \text{ eV}$$

On peut dès lors aisément tracer le graphe de la fonction  $f$  en fonction de la concentration  $c$  (cf. Figure .1).

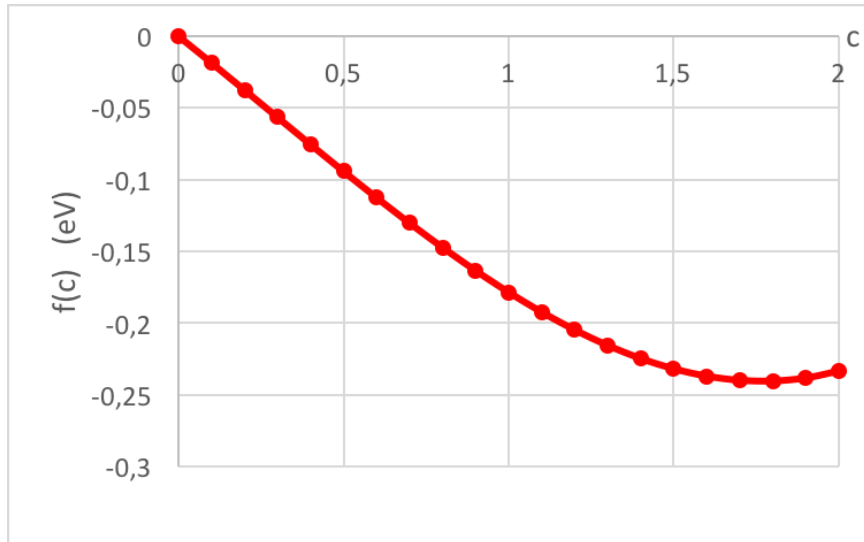


FIGURE .1. – Evolution de la fonction polynômiale  $f$  en fonction de la concentration.

On constate ainsi que la fonction  $f$  présente une nette décroissance sur l'inter-

valle  $c \in [0; 1.25]$ , avant d'atteindre un minimum aux alentours de  $c = 1.8$ .

Pour  $c < 1.8$ , on a ainsi  $f(c_2) < f(c_1)$  (du fait que  $c_2 > c_1$ ), et par suite  $E_{\text{ord}}((b)) < E_{\text{ord}}((a))$ .

Autrement dit, une répartition de type (a) est moins favorable énergétiquement qu'une répartition de type (b), ce qui justifie la tendance du système, pour de faibles concentrations globales et de hautes températures, à stabiliser des répartitions de type (b).