

Titre court : **Organisation mésoscopique des oxydes nucléaires.**

- contact : SPMS, Gianguido Baldinozzi, gianguido.baldinozzi@centralesupelec.fr
- date de début : 1er semestre 2024
- durée : 6 mois maximum
- rémunération : 615€/mois
- type de sujet : **stage** (continuation en thèse possible)

Contexte, méthodologie

La structure atomique d'un solide est généralement étudiée par diffraction de rayons X, d'électrons ou de neutrons suivie d'une analyse cristallographique. Typiquement, cela implique la détermination de la symétrie cristalline, des constantes de réseau et des positions atomiques en fonction de la position et de l'intensité des pics de Bragg. Cependant, les méthodes classiques d'analyse cristallographique supposent une périodicité parfaite de la structure, alors que les matériaux réels sont bien souvent imparfaits, contenant des écarts considérables par rapport à une structure de réseau parfaite.

Une alternative à l'analyse cristallographique est la méthode d'analyse de la fonction de distribution des paires atomiques (PDF) qui est largement utilisée pour l'étude structurale des matériaux non cristallins [1]. Dans cette approche, non seulement les intensités de diffraction de Bragg mais également les intensités de la diffusion diffuse sont incluses dans l'analyse. La configuration expérimentale utilisée est identique à celle de l'expérience classique de diffraction des rayons X ou des neutrons sur poudre, sauf que le choix de la sonde de diffusion doit être tel que le vecteur de diffraction \mathbf{q} puisse être suffisamment grand. Le facteur de structure, $S(\mathbf{q})$, est obtenu en normalisant de manière appropriée l'intensité diffractée et en appliquant des corrections standard pour l'environnement de l'échantillon, l'absorption, la diffusion multiple et la diffusion inélastique.

Toutefois, si la structure est parfaitement périodique, l'utilisation de la PDF ne présente aucun avantage par rapport à l'analyse cristallographique conventionnelle. La véritable puissance de cette méthode se révèle lorsque la structure n'est pas parfaitement périodique [2]. Dans l'analyse cristallographique classique, les écarts à la périodicité sont pris en compte par des facteurs de déplacement thermique (facteurs de Debye-Waller), conséquence directe de la limitation des données expérimentales aux seules intensités des pics de Bragg. D'un autre côté, non seulement les pics de Bragg, mais également les intensités de diffusion diffuse sont tous inclus dans la modélisation de la PDF. Cela permet de modéliser les écarts au cristal idéal beaucoup plus clairement.

L'objet du stage est la modélisation de la PDF expérimental de U_3O_8 . Nous pensons que ce système est sensible au désordre en raison des effets conjugués dus à une non stœchiométrie et à des éventuelles transformations ferro-élastiques [3]. U_3O_8 est un sous-produit clé lors de la transformation du yellowcake, une poudre de concentré d'uranium obtenue par lixiviation, et il est important pour la fabrication du combustible nucléaire. C'est également un produit de l'oxydation du combustible nucléaire irradié en réacteur suite à l'exposition accidentelle de pastilles de dioxyde d'uranium à l'oxygène de l'atmosphère. Dans ce contexte particulier, la compréhension de l'organisation à l'échelle mésoscopique peut améliorer notre base de connaissances utilisée pour décrire les mécanismes d'oxydation.

¹ B. E. Warren, "X-ray Diffraction", Addison-Wesley (1969)

² Henry E Fischer et al, "Neutron and x-ray diffraction studies of liquids and glasses", « Rep. Prog. Phys. **69** 233 (2006)

³ Rolando Saniz et al, "Charge order, frustration relief, and spin-orbit coupling in U_3O_8 ", Phys. Rev. Materials **7**, 054410 (2023)