



Ecole Doctorale 534 MIPEGE

*Modélisation et Instrumentation en Physique, Energies,
Géosciences et Environnement*

Université Paris-Sud 11

Bâtiment 100 / 504, 91405 ORSAY Cedex (France)

Sujet de thèse 2012 proposé

Laboratoire : Institut de Physique Nucléaire d'Orsay (IPNO)

Equipe d'accueil : Groupe de radiochimie

Directeur(s) de thèse titulaire(s) de l'HDR : Pr. Eric Simoni

Encadrant de thèse (si non HDR) : Dr. Jérôme Roques

Téléphone : 01 69 15 73 43 (E. S.) / 01 69 15 68 69 (J. R.)

E-mail : simoni@ipno.in2p3.fr / roques@ipno.in2p3.fr

Titre : Modélisation moléculaire à différentes échelles spatiales et temporelles des interactions entre l'ion uranyle et une surface de silicate de zirconium.

Description du sujet :

Cette proposition de thèse s'inscrit dans la continuité d'un axe de recherche débuté, il y a quelques années au sein du groupe de radiochimie d'Orsay, sur une thématique associée à l'étude théorique de la migration des radionucléides dans les sols. Le stockage de la matière radioactive à vie longue, en formation géologique profonde, repose sur un concept multi-barrières dont le niveau le plus élevé est la formation géologique en elle-même. Dans le cas de la perte d'intégrité de la matrice de stockage, la sorption des radioéléments occupe une place primordiale parmi les mécanismes de rétention et de migration dans la géosphère *via* les

Contacts:

talbot@ipno.in2p3.fr , thi-kim-ngan.ho@u-psud.fr

www.ed-mipege.u-psud.fr

eaux naturelles. Ceci implique donc une bonne compréhension des mécanismes d'interaction à l'interface solide/liquide.

Le sujet de thèse proposé consiste à explorer, au moyen d'une approche multi-échelles, l'interaction entre l'ion uranyle (UO_2^{2+}) et une surface de zircon (ZrSiO_4) afin de caractériser le plus finement possible les propriétés associées aux processus d'interactions. Ces travaux de recherche seront divisés en trois parties:

I. Simulation *ab initio* statique (modèle d'étude : ~ 100 atomes).

Cette première partie consistera à étudier au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité sous sa forme périodique et statique (avec le code de calcul VASP) les interactions entre la surface minérale et le radionucléide afin de décrire localement le plus précisément possible les processus d'adsorption (identification des sites d'adsorption, effet de la relaxation atomique et électronique, nature des liaisons formées à l'interface, etc...). Ces calculs permettant d'avoir des informations extrêmement précises sur la structure électronique du système sont effectués sans prise en compte de la température et dans le vide.

II. Simulation de dynamique moléculaire *ab initio* (modèle d'étude : ~500 atomes).

La seconde partie de ce travail consistera à introduire dans les modèles d'étude les effets explicites des molécules du solvant et d'autre part, dans les simulations numériques, les effets de la température ainsi que les effets dynamiques. Une approche de dynamique moléculaire *ab initio* de type Car-Parrinello sera utilisée. Ces simulations numériques permettront d'étudier : i) le comportement du radionucléide en solution (caractérisation des premières sphères de solvation), ii) l'interface solvant/surface (types de liaison formées et structuration des premières couches de solvant au-dessus de la surface), iii) Les complexes de surface formés ainsi que les effets de compétition entre les interactions solvant/surface et radionucléide/surface). Cette méthodologie permettra de simuler la dynamique de l'interaction ion/surface sur une échelle de temps de l'ordre de la dizaine de picoseconde.

III. Simulation de dynamique moléculaire classique (modèle d'étude: 5000 atomes)

Finalement la troisième partie de ce travail consistera, en se basant sur les résultats de dynamique moléculaire *ab initio*, à développer des potentiels d'interaction polarisables afin d'utiliser des modèles d'étude plus réalistes (≈ 5000 atomes). Les méthodes de dynamique moléculaire classique permettront d'accéder à des échelles de simulation de l'ordre de la nanoseconde sur des systèmes dont les dimensions seront de quelques nanomètres. Ces simulations permettront d'étudier les effets de la concentration en ion uranyle ainsi que les effets de compétition lors de l'adsorption et ceci sur des temps de simulation plus longs.

Contacts:

talbot@ipno.in2p3.fr , thi-kim-ngan.ho@u-psud.fr

www.ed-mipege.u-psud.fr

L'ensemble des résultats théoriques, obtenus par cette démarche multi-échelles, seront directement corrélés avec les données expérimentales provenant des équipes partenaires de notre laboratoire.

Eventuelles collaborations nationales ou internationales :

* **Laboratoire** : PECSA, Université Paris 06, CNRS, ESPCI, UMR 7195, 4 Place Jussieu, Paris, 75005, France.

Contacts:

talbot@ipno.in2p3.fr , thi-kim-ngan.ho@u-psud.fr

www.ed-mipege.u-psud.fr