

## Proposition d'un sujet de thèse 2026-2029

### Extension des échelles d'espace et de temps de la modélisation des processus physico-chimiques des adsorbats dans une zéolithe par l'utilisation du KMC

<b>Direction thèse</b>	◇ Jean-Emmanuel Groetz (jegroetz@univ-fcomte.fr, 03 81 66 65 07) Bureau 311K, Laboratoire Chrono-Environnement, UMLP
	◇ Manuel Grivet (mgrivet@univ-fcomte.fr, 03 81 66 65 16) Bureau 313K, Laboratoire Chrono-Environnement, UMLP
<b>Mots-clés</b>	Simulation numérique, machine learning, zéolithe, radiolyse, physico-chimie

Aujourd'hui, les simulations numériques sont devenues des méthodes puissantes pour appréhender et prédire le comportement de systèmes «délicats» à étudier expérimentalement. C'est le cas par exemple des réactions chimiques d'espèces radiolytiques (provenant de la décomposition de la matière sous l'effet des rayonnements ionisants), ou celles qui présentent des cinétiques très lentes ou encore celles qui ont lieu à l'intérieur de matériaux poreux ou amorphes. Ce sujet de thèse s'inscrit dans ce registre car il vise à comprendre la recombinaison de H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> radiolytiques, issus du tritium adsorbé dans un matériau poreux, la zéolithe 4A. Cette dernière est un matériau très hétérogène faisant intervenir plusieurs sortes d'interfaces, toutes soumises à un rayonnement ionisant. La complexité est également générée par les échelles de temps couvertes. D'un côté, le dépôt d'énergie par le rayonnement est à l'échelle de la femtoseconde, tandis qu'à l'autre extrême, la recombinaison expérimentale entre H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> prend des temps de l'ordre de la centaine de jours. Toutes les échelles intermédiaires sont également présentes par les différentes étapes de la radiolyse et par la diffusion des espèces chimiques qu'elles produisent.

À ce jour, trois types de simulation ont été utilisés pour évaluer les énergies d'adsorption et les constantes de diffusion de ces espèces. Des calculs de dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD) ont permis de cartographier et de mesurer précisément les sites préférentiels de stabilisation de l'eau tritiée et de ses produits de radiolyse. L'échelle d'espace reste principalement intra-cage, sur des temps de quelques dizaines de picosecondes. La dynamique moléculaire classique (MD) a permis d'étendre ces études aux échelles inter-cages et sur plusieurs centaines de nanosecondes et d'accéder ainsi aux coefficients de diffusion des espèces. Il s'agit à présent d'envisager des échelles spatio-temporelles plus longues et beaucoup plus proches du dispositif expérimental. Pour cela, les méthodes déterministes ne sont plus adaptées et seules des méthodes statistiques comme le Monte-Carlo cinétique (Kinetic Monte-Carlo, KMC) permettent ce saut d'échelle.

Ainsi en y associant l'utilisation du machine learning, le travail principal de cette thèse consistera à modéliser chacun des processus moléculaires recensés jusqu'à présent et à leur accorder une fréquence associée synonyme de leur probabilité d'occurrence, pour simuler la trajectoire du système sans prendre en compte tous les artefacts microscopiques. Par cette voie, dont le coût en calcul est bien moindre, il est possible d'intégrer aussi bien les résultats des calculs précédents, que de faire le lien avec les analyses expérimentales. Sur ce point, il est envisagé d'approfondir la connaissance des processus physico-chimiques au sein de la zéolithe par analyse des nouvelles espèces créées grâce à la RMN du solide, dont les pré-études effectuées sont prometteuses, ou des radicaux intermédiaires grâce à la RPE. Cette complémentarité entre les calculs numériques et l'expérience est le point fort de ce travail.