

N° d'ordre :

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ DJILLALI LIABES
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBÈS

THESE DE DOCTORAT

Présentée par : **BOUASRIA Ahmed**

Spécialité : Physique

Option : Sciences des Matériaux

Intitulée

**Analyse théorique de l'effet des corrélations
Hubbard sur la structure magnétique des
dioxydes d'actinides**

Soutenu le .../.../2017

Devant le jury composé de :

Président :

Mr. HEIRECHE Houari

Prof. (Université de Sidi Bel Abbès)

Examineurs :

Mme. KACIMI Salima

Prof. (Université de Sidi Bel Abbès)

Mr. BOUKORTT Abdelkader

Prof. (Université de Mostaganem)

Mr. BEJAR Moez

Prof. (Université de Monastir, Tunisie)

Mr. MERABET Boualem

MCA. (Université de Mascara)

Directeur de thèse :

Mr. ZAOUI Ali

Prof. (Université de Sidi Bel Abbès)

*Nous avançons toujours dans la direction de notre Conviction.
La confiance est à la base de toute œuvre. Il y a une
puissance extraordinaire dans la conviction que l'on peut
faire une chose.*

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

- *Mes chères parents pour m'avoir soutenu et
Encourager tout au long de ma vie.*
- *Mes frères et sœurs et toute ma famille.*
- *Mon cher oncle LAKHDARI Abd rahmen.*
- *Toutes les personnes qui me sont chères.*

Remerciement

Après les louanges à Dieu miséricordieux, guide de l'univers, que son salut et sa bénédiction soient portés sur son prophète Mohamed. Comme toujours, la liste des personnes qui devraient être remerciées et sans qui ce manuscrit n'aurait certainement pas vu le jour, est sans fin. Pour m'avoir appris, aidés ou soutenus, pour avoir partagé, travaillé ou collaboré avec moi, nombreuses sont les personnes qui méritent d'être citées. Malheureusement l'exercice des remerciements est rarement exhaustif, et j'espère que les oubliés me pardonneront.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Physique Computationnelle des Matériaux (LPCM) affilié à l'Unité de Recherche des Matériaux de l'Université de Sidi Bel Abbès.

Mon premier remerciement revient au professeur Ali. ZAOUI mon directeur de thèse, qui a supervisé ce travail de recherche dont il est l'initiateur, pour avoir guidé ma recherche pendant ces années avec beaucoup de présence et de disponibilité. Ou il a proposé un sujet aussi passionnant et intéressant. Il a mis à mon service ses multiples compétences, son savoir et sa grande patience, et son éternelle bonne humeur. En témoignage de mon profond sentiment de respect, je ne trouve pas assez de mot pour exprimer ce que je ressens d'estime et de reconnaissance que Je tiens à lui présenter.

Ma profonde gratitude et mes sincères remerciements s'adressent particulièrement au professeur Houari HEIRECHE Qui me fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse.

Je tiens également à exprimer ma gratitude aux professeur A.BOUKORTI de l'université de Mostaganem, professeur S.KACIMI de l'université de Sidi Bel Abbès, professeur M.BEJAR de l'université de Monastir de Tunisie, Monsieur B.MERABET

Maître de conférences à l'Université de Mascara, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie du jury.

La volonté du travail est une source qu'on ne peut trouver que si l'on a un entourage qui nous stimule tout le temps par son aide et son soutien. C'est pour cela que Je tiens à remercier très fortement et très sincèrement l'ensemble des personnes de notre laboratoire, pour leur aide, leur écoute et leur disponibilité chaque fois que j'en ai eu besoin, pour un nombre incalculable de choses et pour tous les moments inoubliables (bons et moins bons) que nous avons passés ensemble au laboratoire. Je leurs exprime ma profonde sympathie et leur souhaite beaucoup de bien et de succès.

Je souhaiterais aussi remercier tous ceux qui ont participé à cette aventure, que ce soit au niveau scientifique ou à un niveau plus général.

Et enfin, je remercie toute ma famille, mes proches et mes amis.

Encore merci à tous.

Table de matière

Introduction générale	01
Références	08

Chapitre I

La théorie de la fonctionnelle de la densité : Formalisme, Méthodes et applications

1. Introduction	13
2. Résolution de l'équation de Schrödinger (procédure classique).....	14
2.1. Identification des différentes contributions présentes dans l'hamiltonien.....	14
2.2. Approximation de Born-Oppenheimer	16
2.3. principe variationnel.....	16
3. cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité	17
3.1 La densité électronique.....	17
3.2 Premier théorème de Hohenberg-Kohn : $E = E[\rho]$	18
3.3 Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn : principe variationnel.....	21
3.4 Equations de Kohn-Sham	21
4. Traitement de l'échange et de la corrélation.....	27
4.1 Justification de l'approche de Hohenberg et Kohn.....	27
4.2 Trous d'échange et de corrélation	27
4.3 L'Approximation de la Densité locale (LDA).....	28
4.4 L'Approximation du gradient généralisé (GGA).....	28
5. La DFT+ U	28
6. La self-Consistance dans les calculs de la DFT	30
7. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	33
7.1 Introduction	33
7.2. Caractéristiques générales de la méthode FLAPW	33
7.3. Méthode des ondes planes augmentées (APW)	35
7.4. Les bases de (FP-LAPW)	37
7.5. Les rôles des énergies de linéarisation E_l	38
7.6. Les fonctions radiales non relativistes	38
8. Amélioration de la méthode (FP-LAPW)	39

8.1. Les fenêtres d'énergies multiples	39
8.2. Développement en orbitale locale	40
9. Le code WIEN2k	40
9.1. L'initialisation	41
9.2. Le calcul auto-cohérent (ou self-consistant)	41
Références	43

Chapitre II

Matériaux d'électrons fortement corrélés

1. Introduction	47
2. Électrons fortement et faiblement corrélés	48
3. Quelques exemples systèmes à électrons fortement corrélés	49
3.1. Métaux de transition.....	50
3.2. Les électrons f : terres rares, actinides et leurs composés	50
4. Influence des atomes voisins : effet du champ cristallin.....	52
Références	54

Chapitre III

Résultats et Discussions

1. Détail de calcul.....	56
2. Structure cristallographique des dioxydes d'actinides.....	57
3. La stabilité magnétique.....	58
4. Les propriétés structurales d'équilibre.....	62
5. Les constants élastiques.....	66
6. Les propriétés électroniques.....	68
6.1. Densité de charge électronique.....	68
6.2 Structures de bandes électroniques et densités d'états totales et partielles.....	71
Références.....	85
Conclusion générale.....	87

Table des figures

Chapitre I

Figure 1. Passage d'un problème à (N noyaux + M électrons) à un problème à N électrons.	15
Figure 2. Définition de la densité électronique (représentation schématique).....	18
Figure 3. Premier théorème de Hohenberg et Kohn.....	19
Figure 4. Second théorème de Hohenberg et Kohn.....	19
Figure 5. Passage d'un problème à N électrons en interaction à un problème à N électrons indépendants.....	24
Figure 6. Représentation schématique de l'effet de l'échange (a) et de la corrélation (b).....	26
Figure 7. Forme du trou d'échange et corrélation (a) et son approximation locale (b).....	26
Figure 8. Le cycle self-consistant de la densité fonctionnelle.....	32
Figure 9. Approximation de la forme du potentiel (Muffin-tin).....	34
Figure 10. Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.....	35
Figure 11. les fenêtres d'énergie multiple.....	40
Figure 12. L'organigramme du code WIE	42

Chapitre II

Figure 1 . Probabilité de paire des deux électrons de H_2 corrélés et non corrélés sur un cercle d'axe H-H en fonction de l'angle.....	49
Figure 2. Volumes d'équilibre expérimentaux de la série des éléments 5d, de la série des terres rares et de la série des actinides.....	51
Figure 3. Ordre de grandeur des différentes interactions agissant sur les atomes 3d et 4f dans la matière.....	53

Chapitre III

Figure 1 : Représentation de la structure cristalline des dioxydes d'actinides.....	58
Figure 2 : Les représentations schématiques de l'arrangement de spin de l'élément Actinide An dans les états : (a) FM, (b) AFM du composé AnO_2	59
Figure 3 : Stabilité magnétique en fonction de l'interaction coulombienne effective des dioxydes d'actinides AnO_2 en utilisant l'approche GGA+U, avec et sans couplage spin-orbite. L'état non magnétique est pris comme référence.....	61

- Figure 4** : L'énergie totale en fonction de volume du composé non-magnétique AcO_2 et du composé Ferromagnétique PaO_2 et des composés antiferromagnétiques BkO_2 et UO_2 calculés par l'approche $\text{GGA}+U$ pour $U = 4\text{eV}$ 65
- Figure 5** : Densité de charge de valence du composé antiferromagnétique NpO_2 dans le plan (110) calculée dans le formalisme $\text{GGA}+U+\text{SOC}$ avec $U = 4\text{eV}$ 69
- Figure 6** : Densité de spin du composé antiferromagnétique NpO_2 dans le plan (110) calculée dans le formalisme $\text{GGA}+U+\text{SOC}$ avec $U = 4\text{eV}$ 69
- Figures7**: Structures de bandes électroniques du composé ThO_2 calculées avec la GGA, $\text{GGA}+U$ et la $\text{GGA}+U+\text{SO}$ pour $U=4\text{eV}$72
- Figures8**: Structures de bandes électroniques du composé PuO_2 calculées avec la GGA, $\text{GGA}+U$ et la $\text{GGA}+U+\text{SO}$ pour $U=4\text{eV}$73
- Figure 9** : Structures de bandes électroniques des composés (a), CmO_2 , NpO_2 , et NoO_2 calculées avec la $\text{GGA}+U$ et $\text{GGA}+U+\text{SOC}$ pour ($U = 4\text{eV}$).....76
- Figure 10** : Les densités d'états totales et partielles des composés (a) ThO_2 , (b) NoO_2 , (c) PuO_2 et (d) BkO_2 calculées avec la $\text{GGA}+U+\text{SOC}$ ($U = 4\text{eV}$). Le niveau d'énergie de Fermi est pris à zéro.....81
- Figure 11** : Les densités d'états du composé NpO_2 (a) totales en fonction de U et (b) partielles pour $U= 4\text{ eV}$ et 10 eV , calculées avec la $\text{GGA}+U+\text{So}$ ($U = 4\text{eV}$). Le niveau d'énergie de Fermi est pris à zéro.....83

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau1. Comparaison du système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur à un système équivalent d'électrons indépendant dans un potentiel effectif.....22

Chapitre III

Tableau1. Notre choix des différents paramètres inclus dans le calcul pour la série des dioxydes d'actinides.....57

Tableau2 : Paramètres de maille, modules de compressibilités et leurs premières dérivées des dioxydes d'actinides (AnO_2) pour différents états magnétiques calculés par la GGA+ U et comparés avec d'autres résultats théorique et expérimentaux.....64

Tableau3 : Les constantes élastiques (C_{ij}) et le module de compressibilité de la série des dioxydes d'actinide calculés par la GGA+ U et comparés avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux.....67

Tableau4 : Les gaps d'énergies des dioxydes d'actinides calculés par la GGA+ U +SOC pour $U = 4eV$ et comparés avec les données théoriques et expérimentales disponibles.....82

Tableau6 : Les moments magnétiques des dioxydes d'actinides calculés par la GGA+ U avec et sans SOC pour $U = 4eV$ et comparés avec les données théoriques et expérimentales disponibles.....84

Introduction générale

L'atomisme est le fondement de la conception scientifique du monde; l'atome étant considéré comme l'élément constitutif de la matière dont les caractéristiques déterminent en fin compte les propriétés électriques, magnétiques, optiques, thermiques et mécaniques des substances matérielles.

La mise en évidence de l'existence réelle des atomes fut un triomphe éclatant de la physique et entraîna l'élaboration de la mécanique quantique, c'est une nouvelle théorie physique essentiellement différente de la physique classique de Newton. L'apparition de la mécanique quantique résulta de ce que les lois de la mécanique classique n'arrivaient pas à expliquer la stabilité de l'atome, qui est le principal élément structural de toute substance. Le formidable développement de la mécanique quantique est en effet à l'origine de la percée de nombreuses techniques modernes, l'histoire scientifique et technique a montré combien cette théorie s'est avérée fructueuse, tant pour la compréhension de l'infiniment petit que pour le développement de la technologie moderne.

De nos jours, tous les développements technologiques et industriels dépendent essentiellement de l'avancement du domaine de la recherche en sciences des matériaux. C'est une science très vaste qui englobe beaucoup de secteurs et de domaines, et est sans doute la discipline d'ingénierie la plus importante. Les matériaux ont toujours été importants pour l'avancement de la civilisation humaine et les conditions de la vie. Après avoir évolué de l'âge de pierre à l'âge du bronze et du fer, maintenant à l'ère moderne, nous avons un grand nombre de matériaux sur mesure à utiliser. Nous vivons vraiment à l'ère des matériaux! Le progrès incommensurable du niveau de vie dans les dernières années n'a été possible que par l'évolution des nouveaux matériaux, qui ont des propriétés étonnantes et qui n'a jamais cessé jusqu'à nos jours.

Les nouveaux matériaux sont au cœur de toutes les attentions. Les activités de la recherche scientifique multiplient les innovations dans ces domaines. Les chercheurs effectuent une étude systématique de chaque matériau, en termes de structure, de propriétés physiques et/ou chimiques spécifiques, de traitement et de performance. La recherche conduit souvent à de nouvelles applications de matériaux connus et à la création de nouveaux matériaux aux propriétés souhaitées. Les ingénieurs et les physiciens en science des matériaux sont les experts en matière du choix du matériau adéquat ou de conception d'un nouveau matériau sur mesure.

L'apparition des concepts fondamentaux de la mécanique quantique a permis d'expliquer et de bien comprendre le comportement des propriétés de la matière qui dépendent des lois qui gouvernent la complexité de l'interaction entre les différentes particules qui la composent. D'autre part, cet outil mathématique puissant est largement exploité par les scientifiques pour obtenir des prédictions exactes sur les propriétés de l'état fondamental des systèmes complexes tels que les polymères, les matériaux composites, les semi-conducteurs, les systèmes d'électrons fortement corrélés.....etc.

Un intérêt particulier est porté aux matériaux d'électrons fortement corrélés qui constituent actuellement une des branches les plus actives de la recherche et qui représentent une classe importante de matériaux. Un sujet d'intérêt à la fois d'un point de vue théorique et expérimental, puisque ces systèmes ont des propriétés physiques inattendues. Ils sont l'objet de nombreuses recherches fondamentales dont le but est de comprendre l'origine de leurs propriétés, par exemple, être isolants avec des propriétés magnétiques remarquables ou encore avoir un comportement supraconducteur, c'est-à-dire transporter l'électricité sans perte d'énergie ^[1].

Le domaine des systèmes d'électrons fortement corrélés a été constamment en croissance pendant quelques décennies. Une étape importante de son développement a été découverte par Andres, Graebner et Ott^[2], pour des excitations de quasi-particules dans CeAl_3 . Aussi la découverte de la supraconductivité dans certains composés CeCu_2Si_2 ^[3], UBe_{13} ^[4], UPt_3 ^[5] et par la suite dans les pérovskites à base d'oxyde de cuivre^[6]. La_2CuO_4 , L'un des principaux composés de cette classe de matériaux supraconducteurs dopés $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ et $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, qui devraient être des métaux dans le cadre de la théorie des bandes, mais se comportant comme des isolants antiferromagnétiques, suite des corrélations électroniques qui sont apparemment si fortes que le caractère métallique du matériau est supprimé en faveur d'un état isolant. Cette corrélation peut induire une transition métal-isolant.

Pourquoi on s'intéresse à ce genre de matériaux puisqu'ils représentent une grande portion des éléments naturels ou artificiels sur Terre? En effet, les atomes à orbite d et f sont - à titre d'exemple- le Fer, le Nickel, le Zinc, le Chrome, le Cobalt, la série des lanthanides et celles des actinides, etc. Les oxydes composés de ces métaux ont donc de bonnes chances d'être corrélés. Ces matériaux présentent des propriétés physiques uniques et très utiles, par exemple le ferromagnétisme ou l'antiferromagnétisme, la supraconductivité à haute température critique et la magnétorésistance géante. L'effet des corrélations engendre de nouveaux états de la matière, et nous aimerions mieux comprendre le lien entre ces états et

leurs propriétés uniques. Ce travail de thèse découle de notre intérêt à ces étranges matériaux, plus particulièrement, sur les dioxydes d'actinide.

Dans la procédure de recherche de ces matériaux, on peut utiliser, soit des protocoles expérimentaux (méthodes empiriques/semi-empiriques) basés sur l'expérience pour trouver les valeurs des paramètres qui peuvent être appliquées à des processus de formation des matériaux, ou bien utiliser les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement, soit en utilisant les méthodes *ab-initio* (ou du premier-principes). Cette dernière constitue ce qui est appelé «modélisation et simulation des matériaux». Depuis plusieurs décennies, celle-ci constitue une partie intégrante de la recherche appliquée en science des matériaux. En utilisant seulement les constantes atomiques, on transforme la fameuse équation de Schrödinger en un système d'équations que l'on peut résoudre numériquement. Ces méthodes souffrent cependant de deux inconvénients: (a) elles nécessitent un calcul énorme pour un solide, et surtout, (b) elles omettent la corrélation électronique, qui est la principale caractéristique du comportement quantique des électrons. Ces problèmes ont pu être contournés avec l'avènement de la théorie de la fonctionnelle de la densité «DFT» qui est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964) [7, 8], où l'équation de Schrödinger est remplacée par une autre équivalente mais ayant comme variable seulement la densité électronique.

Ces méthodes de calcul *Ab-initio*^[9] sont un outil très puissant pour la prédiction et l'étude de nouveaux matériaux, sous différentes conditions où l'expérience est presque impossible à réaliser, voire même coûteuse, dangereuse, destructive et par fois polluante.

Parmi les méthodes *ab-initio* les plus connues et les plus utilisables, on cite la méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW)^[10] utilisée pour le calcul des propriétés physiques des matériaux. Elle est restée de loin la plus efficace pendant plusieurs années. D'ailleurs, son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes. Ce dernier atteint actuellement une dizaine de centaines et pourrait atteindre une centaine de milliers dans les prochaines années.

Au cours des dernières décennies, les matériaux à base des éléments d'actinides ont attiré beaucoup d'attention et ont été étudié largement à la fois expérimentalement et théoriquement à cause de leur importance dans l'ingénierie nucléaire et la physique fondamentale^[11]. Les actinides et leurs composés, faisant l'objet d'un grand nombre de travaux théoriques, demeurent encore des challenges pour la modélisation. La recherche

fondamentale a révélé qu'ils ont des propriétés physico-chimiques particulières, fortement liées à leur nature intrinsèque. Cela tient essentiellement au fait qu'ils possèdent des électrons $5f$ qui passent d'un caractère itinérant fortement localisé le long de la série des actinides [12, 13, 14,15].

Parmi ces matériaux, les dioxydes d'actinides AnO_2 (An = élément d'actinides : Ac Th, Pa, U, Np, Pu,.....Lr), qui se présentent comme des membres importants dans cette large famille, non seulement en raison de leur pertinence technologique dans le secteur de l'énergie nucléaire [16], mais à cause de leur importance du point de vue scientifique fondamental, et de leurs propriétés physiques, chimiques et mécaniques très prometteuses. Ils sont aussi des membres importants comme une classe de matériaux d'électrons fortement corrélés, et des isolants de Mott [17]. Leur complexité physique et chimique donne lieu à une variété de propriétés physiques inhabituelles [18, 19].

Peu de travaux expérimentaux ont été consacrés à la structure électronique et les propriétés physiques des dioxydes d'actinides. Ces matériaux ont un comportement complexe, notamment en raison de la forte localisation des électrons $5f$ des éléments d'actinides autour du noyau qui engendre de fortes corrélations entre ces électrons.

D'après une étude expérimentale basée sur la dispersion d'énergie de diffraction des rayons X, il a été observé que les composés UO_2 [20, 21], ThO_2 et PuO_2 [22] subissent une transition de la phase fluorine à une phase orthorhombique à environ 40 GPa. S. Gréaux [23] et ses collaborateurs ont trouvé qu'à haute température ($T \approx 2000$ K), le composé UO_2 transite de la phase fluorite à la phase pyrite à 18 GPa, ensuite à la phase brookite à 33 GPa.

Veal et Lam [24] (1974), Cox *et al.* [25] (1987) et Schoenes [26] (1978-1980) ont qualifié que le dioxyde d'uranium ayant une bonne conductivité à température ambiante. D'après ces auteurs, le gap qui caractérise le dioxyde d'uranium (UO_2) est celui qui sépare la bande $O-2p$ de la bande $U-6d$. UO_2 substoechiométrique serait un semi-conducteur de type p fortement dopé. Dans ce dioxyde, les atomes d'oxygène placés en position interstitielle seraient responsables de la création de trous dans la bande de valence et la conduction dans UO_2 serait due à la présence de ces trous [24].

Bonnelle et Lachère [27] ont décelé par la spectroscopie X d' UO_2 une hybridation des états $U-5f$ et $O-2p$, et mettent ainsi en évidence une contribution covalente de la liaison. Ces auteurs affirment que les états $U-5f$ sont plus localisés dans l' UO_2 que dans le métal, d'après eux, il existe des états $U-5f$ remplis et vides dans la bande interdite.

Enfin, Kotani et Yamazaki (1992) ^[28], Kotani et Ogasawara (1993) ^[29] montrent lors d'analyses des spectres XPS du dioxyde d'uranium que l'énergie d'interaction coulombienne entre les deux électrons $5f$ de l'atome d'uranium est inférieure à l'énergie de transfert de charge. Celle-ci est l'énergie qu'il faut fournir au système pour qu'un électron du ligand (oxygène) passe dans le cortège électronique du métal (uranium). Le dioxyde d'uranium serait donc un isolant de Mott et non un isolant à transfert de charge comme le proposait Lee (1975) ^[30].

Parallèlement à ces avancées expérimentales, les dioxydes actinides, ont fait l'objet d'un grand nombre de travaux théoriques. Une bonne description de leurs propriétés physiques devra donc faire appel aux techniques développées pour traiter les corrélations électroniques fortes. Les méthodes *ab initio* sont une approche de choix pour prendre en compte ces phénomènes.

Les approches conventionnelles telles que l'approximation de la densité locale (LDA) ^[31], ou celle des gradients généralisés (GGA) ^[32], pour le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation, utilisées dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), sont standards et largement utilisées comme approche pour décrire l'état fondamental d'un grand nombre de systèmes isolants, semi-conducteurs et métalliques. Cependant, il nous semble qu'elles sont insuffisantes pour obtenir une description qualitative satisfaisante de la structure électronique et des propriétés magnétiques des systèmes corrélés, telles que les dioxydes d'actinides.

La LDA comme la GGA prédisent que les états fondamentaux des UO_2 , PuO_2 et NpO_2 et certains composés AnO_2 sont conducteurs, alors qu'il est clairement établi qu'ils sont isolants ^[33, 34, 35, 36], ou bien semi-conducteurs avec large gap ^[37, 38]. La même démarche a été appliquée pour comprendre le caractère magnétique des dioxydes d'actinides comme le UO_2 ^[39, 40], NpO_2 ^[41, 42, 40] et le PuO_2 ^[43, 42, 40, 44]. Par conséquent, les résultats obtenus ont été en contradiction avec les résultats expérimentaux. Cette déficience de la DFT dans ces approches provient de son incapacité à rendre compte de la localisation des électrons $5f$ dans ces systèmes. Donc, il est nécessaire d'aller au-delà de la DFT pour traiter correctement les fortes corrélations électroniques présentes dans les dioxydes d'actinides. Le problème est exacerbé dans ces matériaux dont les électrons sont fortement localisés.

Plusieurs corrections ont été développées pour prodiguer des solutions à cette déficience de la DFT. Parmi celles qui ont été appliquées à ce genre de composés, on trouve la méthode SIC (Self Interaction Correction) ^[45, 46], la méthode DMFT (Dynamical Mean Field

Theory) ^[47], la méthode LDA+ U ou la GGA+ U où " U " est le paramètre d'Hubbard qui désigne l'interaction de Coulomb intra-atomique s'appliquant aux orbitales localisées (en général d ou f) pour corriger les erreurs de la DFT. Ce sont ces deux dernières qui semblent les plus justifiées théoriquement. De nombreux travaux ont été publiés sur quelques dioxydes actinides, fondés sur la DFT+ U ^[48-59]. L'ensemble de ces études montre que lorsque le paramètre U est correctement choisi, une description correcte des propriétés est obtenue.

L'objectif principal de cette thèse de Doctorat est de faire une étude bien détaillée sur les propriétés structurales et mécaniques de ces matériaux, où une bonne connaissance de la structure électronique de toute la série des dioxydes d'actinides serait d'une grande aide pour la compréhension de leurs propriétés magnétiques. Ce travail a pour objectif aussi d'étudier l'influence de paramètre d'Hubbard U sur les différentes propriétés physiques de cette famille de matériaux AnO_2 . Ainsi, plusieurs motivations ont encouragé notre étude.

Ce manuscrit est structuré en trois parties. Dans un premier chapitre, nous fournirons l'ensemble des concepts théoriques nécessaires à la compréhension de la méthode de calcul utilisée, la DFT, et aux concepts de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) qui seront aussi présentés. Le deuxième chapitre est consacré à donner des généralités sur les matériaux d'électrons fortement corrélés. Quant au troisième chapitre, il est destiné pour la discussion des résultats que nous avons obtenus dans cette étude. Finalement, l'ensemble des résultats essentiels obtenus et les perspectives sont rassemblés dans la conclusion générale de ce travail.

Références

- [1].S. Capponi and A. Läuchli - Phys. Rev. B **92**, 085146 (2015).
- [2].K. Andres, J. E. Graebner, and H. R. Ott, Phys. Rev. Lett **35**, 1779 (1975).
- [3].F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Liecke, D. Meschede, W. Franz, and H. Schafer, Phys. Rev. Lett. **43**, 1892 (1979).
- [4].H. R. Ott, H. Rudigier, Z. Fisk, and J. L. Smith, Phys. Rev. Lett. **50**, 1595 (1983).
- [5].G. R. Stewart, Z. Fisk, J. O. Willis, and J. L. Smith, Phys. Rev. Lett. **52**, 679 (1984).
- [6]. J. G. Bednorz and K. A. Müller, Z. Phys. B **64**, 189 (1986).
- [7].P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, 864 (1964).
- [8].W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [9].C. Pisani, R. Dovesi and C. Roetti, Haree-Fock ab- initio treatment of crystalline systems, Springer-Verlag, (1986).
- [10].D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. **212**, 662 (1979).
- [11].G. R. Choppin, J. O. Liljenzin, and J. Rydberg, Radiochemistry and Nuclear Chemistry, 3rd ed. _Butterworth-Heinemann, Woburn, Chap. **21** (2001).
- [12].J.M. Haschke, T.H. Allen, and L.A. Morales. Surface and Corrosion Chemistry of Plutonium, Los Alamos Science, volume **26**. Edit' e par N.G. Cooper, (2000).
- [13].M.S.S. Brooks, B. Johansson, and H.L. Skriver. Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides, volume **1**, pages 153–269. eds A.J. Freeman & G.H. Lander, North-Holland, New York, (1984).
- [14].G.H. Lander. Science, **301**,1057, (2003).
- [15].H.L. Skriver, O.K. Andersen, and B. Johansson. Phys. Rev. Lett., **41**, 42 (1978).
- [16]. M. T. Suzuki, N. Magnani, P.M. Oppeneer, Phys. Rev. B **82**, 241102(R) (2010).
- [17].Mott, N. F. Proc. Phys. Soc., London, Sect. A, **62**, 416 (1949).
- [18].L. Petit, A. Svane, Z. Szotek, W.M. Temmerman, Science **301**, 498 (2003).
- [19].D.T. Adroja, S.K. Malik, J. Magn. Mater. **100**, 126 (1991).
- [20].M. Benjamin, G. Zou, H. K. Mao, and P. M. Bell, in *Carnegie Institute Yearbook* (Carnegie, Washington, DC, 1981), Vol. **80**, pp. 280–283
- [21].U. Benedict, G. D. Andreotti, J. M. Fournier, and A. Waintal, J. Phys. (France) Lett. **43**, L171 (1982).
- [22].J. P. Dancausse, E. Gering, S. Heathman, and U. Benedict, High Press. Res. **2**, 381 (1990)
- [23].S. Gréaux, L. Gautron, D. Andrault, N. Bolfan-Casanova, N. Guignot, and J. Haines, Am. Mineral. **93**, 1090 (2008).

- [24] B. W. Veal et D.J. Lam, Phys. Rev. B **10**, 4902 (1974).
- [25] L. E. Cox, W. P. Ellis, R. D. Cowan, J.W. Allen, S.J. Oh, I. Lindau, B. B. Pate et A.J. Arko, Phys. Rev. B **35**, 5761 (1987).
- [26] J. Schoenes, J. Appl. Phys. **49**, 1463 (1978).
- [27] C. Bonnelle et G. Lachère, J. Phys. **35**, 295 (1974).
- [28] T. Yamazaki et A. Kotani, J. Phys. Soc. Jpn. **49**, 60 (1991) .
- [29] A. Kotani et H. Ogasawara, Physica B. **16**, 186-188 (1993).
- [30] H.M. Lee, J. Nucl. Mater. **81**, 56 (1975).
- [31] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys. Rev. Lett. , Vol. **77**, No. 18, (1996).
- [32] L. Hedin, B. I. Lundqvist, Explicit local exchange-correlation potentials, J. Phys. C: Solid St. Phys. , Vol. **4**, (1971).
- [33] J.C. Boettger and A.K. Ray. Int. J. Quantum Chem., **80**,824 (2000).
- [34] J.C. Boettger and A.K. Ray. Int. J. Quantum Chem., **90**,1470 (2002).
- [35] K.N. Kudin, G.E. Scuseria, and R.L. Martin. Phys. rev. Lett., **89**,266402 (2003).
- [36] I.D. Prodan, G.E. Scuseria, J.A. Sordo, K.N. Kudin, and R.L. Martin. J. Chem. Phys., **123** :014703, (2005).
- [37] C. McNeilly, J. Nucl. Mater. **11**, 53 (1964).
- [38] T. M. McCleskey, E. Bauer, Q. Jia, A. K. Burrell, B. L. Scott, S. D. Conradson, A. Mueller, L. Roy, X. Wen, G. E. Scuseria, and R. L. Martin, J. Appl. Phys. **113**, 013515 (2013).
- [39] M. S. S. Brooks and P. J. Kelly, Solid State Commun. **45**, 689 (1983).
- [40] X. Wen, R. L. Martin, L. E. Roy, G. E. Scuseria, S. P. Rudin, E. R. Batista, T. M. McCleskey, B. L. Scott, E. Bauer, J. J. Joyce, and T. Durakiewicz, J. Chem. Phys. **137**, 154707 (2012).
- [41] M.-T. Suzuki, N. Magnani, and P. M. Oppeneer, Phys. Rev. B **82**, 241103(R) (2010).
- [42] I. D. Prodan, G. E. Scuseria, and R. L. Martin, Phys. Rev. B **76**, 033101 (2007).
- [43] I. D. Prodan and G. E. Scuseria, R. L. Martin, Phys. Rev. B **73**, 045104 (2006).
- [44] H. Wang and K. Konashi, J. Alloys Compnd. **533**, 53 (2012).
- [45] L. Petit, A. Svane, Z. Szotek, and W.M. Temmerman. Science **301**,498 (2003).
- [46] A. Svane, L. Petit, Z. Szotek, and W.M. Temmerman. Phys. Rev. B, **76**,115116 (2007).
- [47] S.Y. Savrasov, G. Kotliar, and E. Abrahams. Nature, **410**,793 (2001).

-
- [48] S.Y. Savrasov and G. Kotliar. Phys. Rev. Lett., **84**, 3670 (2000).
- [49] J Bouchet, B Siberchicot, F Jollet, and A Pasturel. J. Phys.: Condens. Matter, **12**,1723-1733 (2000).
- [50] A.O. Shorikov, A.V. Lukoyanov, M.A. Korotin, and V.I. Anisimov. Phys. Rev. B, **72**, 024458 (2005).
- [51] A.B. Shick, V. Drchal, and L. Havela. Europhys. Lett., **69**, 588 (2005).
- [52] C. Sevik and T. Çağın, Phys. Rev. B **80**, 014108 (2009).
- [53] K. N. Kudin, G. E. Scuseria, and R. L. Martin, Phys. Rev. Lett. **89**, 266402 (2002).
- [54] H.liang Shi, M. Chu, P. Zhang, J. Nucl. Mater. **400**, 151 (2010).
- [55] F. Zhou and V. Ozolins, Phys. Rev. B **83**, 085106 (2011).
- [56] M. Sanati, R. C. Albers, T. Lookman, and A. Saxena, Phys. Rev. B **85**, 014116 (2009).
- [57] L. Petit, A. Svane, Z. Szotek, W. M. Temmerman, and G. M. Stocks, Phys. Rev. B **81**, 045108 (2010).
- [58] G. Jomard, B. Amadon, F. Bottin, and M. Torrent, Phys. Rev. B **78**, 075125 (2008).
- [59] B.-T. Wang, H. Shi, W. Li, and P. Zhang, Phys. Rev. B **81**, 045119 (2010).

Chapitre I

La théorie de la fonctionnelle de la densité : Formalisme, Méthodes et Applications

Les lois physiques fondamentales nécessaires à la théorie mathématique d'une grande partie de la physique et de la totalité de la chimie sont ainsi complètement connues, et la difficulté est seulement que l'application exacte de ces lois mène à des équations beaucoup trop complexes pour être résolues.

Paul A.M. Dirac, 1929

1. Introduction

La solution de l'équation de Schrödinger dans un système à plusieurs particules où siègent de fortes interactions entre électrons, n'est accessible qu'au prix de certaines approximations.

Au niveau des méthodes de premiers principes deux grandes écoles se rencontrent :

- ✓ Les méthodes Hartree-Fock (HF) et post-Hartree-Fock, communes aux chimistes.
- ✓ Les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité : Density Functional Theory (DFT), plus utilisées par les physiciens.

Leur objectif commun est de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduire de paramètre ajusté à l'expérience, c'est-à-dire de déterminer l'énergie (E) et la fonction d'onde (Ψ) d'un système quantique décrit par l'équation $H\Psi = E\Psi$, où H est l'opérateur Hamiltonien, représentant l'énergie totale du système. Dans le présent chapitre, les effets relativistes seront négligés et par conséquent l'équation de Dirac ne sera pas présentée.

Dans les calculs de premiers principes, la quantité primordiale est l'énergie de l'état électronique fondamental pour un arrangement de géométrie donnée. Si nous pouvons obtenir une énergie totale de façon précise, alors d'autres propriétés pourront en être déduites.

La difficulté dans un calcul de premiers principes réside dans la forte interaction inter-électronique. Le déplacement d'un électron est corrélé à celui des autres électrons du système et pour cette raison, la fonction d'onde de l'état fondamental vrai ne pourra pas être exprimée comme un produit de fonctions d'onde d'électrons individuels. Cette dépendance de la fonction d'onde du système vis-à-vis des coordonnées de tous les électrons est à ce point complexe que seul le cas de l'atome d'hydrogène peut être traité de manière exacte.

Au cours de ce chapitre, nous allons discuter des différents niveaux d'approximation nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe. Ces approximations communes aux deux méthodes HF et DFT sont les suivantes : L'approximation adiabatique (Born-Oppenheimer) consiste en la séparation des mouvements nucléaires et électroniques. L'équivalence entre un système de particules en interaction et un système de particules indépendantes amène à faire l'approximation "orbitale", qui en Hartree-Fock se révèle à travers la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonctions spin-orbitales mono-électroniques, alors qu'en DFT c'est la densité électronique du système qui est exprimée comme une somme des densités associées à chaque particule.

Voici quelques symboles utilisés dans ce manuscrit.

T : énergie cinétique	V : énergie potentielle
V : potentiel coulombien	
\hat{T} : opérateur cinétique	\hat{V} : opérateur potentiel
H : opérateur hamiltonien	
Ψ : fonction d'onde multiélectronique	φ_i : fonction d'onde mono-électronique
i et j : indice électronique	
α et β : indice nucléaire	
Z_α : charge nucléaire	
r : indique une distance ou une position	
ρ : densité électronique	

1. Résolution de l'équation de Schrödinger (procédure classique)

Comme nous venons de le mentionner, l'équation de Schrödinger permet de rendre compte du comportement de systèmes constitués de particules élémentaires (électrons et noyaux). En chimie, il sera possible d'étudier la structure atomique, la réactivité des molécules ou des solides selon les applications. Trois termes fondamentaux propres au système sont réunis dans cette équation : l'opérateur Hamiltonien, H, l'énergie, E, et la fonction d'onde, Ψ .

Il nous semble essentiel, dans un premier temps, de résumer les différentes étapes habituellement suivies lors de la résolution de cette équation pour un système constitué de M noyaux et de N électrons [\[1, 2, 3\]](#).

1.1. Identification des différentes contributions présentes dans l'Hamiltonien

L'opérateur H représente les différentes contributions à l'énergie totale du système. Soit un système constitué de N électrons (él) et de M noyaux (noy), l'opérateur Hamiltonien sera tel que :

$$\hat{H} = \hat{T}_{él} + \hat{T}_{noy} + \hat{V}_{noy - él} + \hat{V}_{él - él} + \hat{V}_{noy - noy} \quad (1.1)$$

Soit

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{\alpha}^2 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \nabla_{\alpha}^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{1}{r_{r\beta}} \quad (1.2)$$

Comme le montrent ces deux équations, cet opérateur peut être décomposé en deux contributions, cinétique et potentielle. La partie cinétique est constituée de deux termes, ($T_{\text{él}}$) pour les électrons et (T_{noy}) pour les noyaux. Au niveau des contributions à l'énergie potentielle, l'interaction électrostatique attractive entre les électrons et les noyaux ($V_{\text{noy-él}}$) est stabilisante, alors que les interactions électrostatiques entre électrons ($V_{\text{él-él}}$) et entre noyaux ($V_{\text{noy-noy}}$) sont répulsives et donc déstabilisantes. La cohésion d'une structure, sa réactivité et l'ensemble de ses propriétés découlent de la combinaison de chacun de ces termes. Une illustration est donnée sur la **figure 1a**. Le système étudié est un réseau carré constitué de $M = 9$ noyaux (sphères noires) et de N électrons (filaments entrelacés). Les N électrons sont représentés par un filament car ils sont indissociables et indiscernables [3].

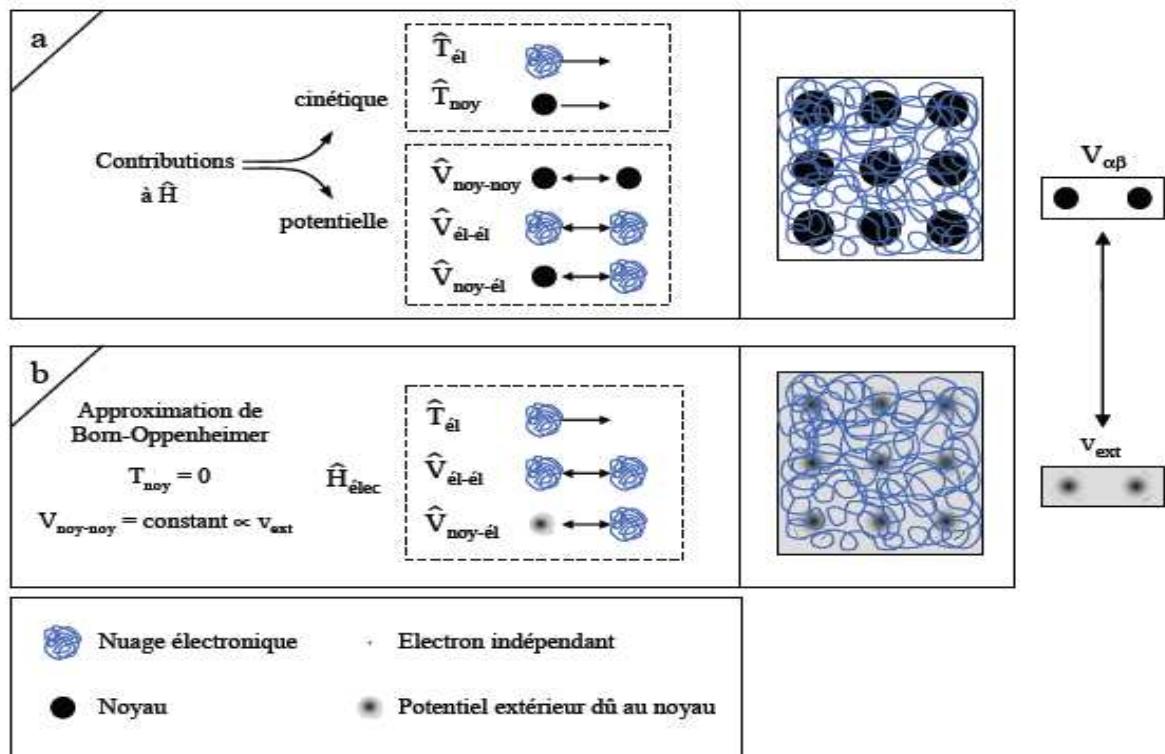


Figure 1. Passage d'un problème à (N noyaux + M électrons) à un problème à N électrons.

A ce stade l'opérateur Hamiltonien est dépendant de $(N + M)$ particules en interaction, où un premier niveau d'approximation peut être atteint en considérant la différence de masse entre les électrons et les noyaux.

2.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, c'est-à-dire que les noyaux seront considérés comme figés. Dans ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ($T_{\text{noy}} = 0$) et l'énergie coulombienne ($V_{\text{noy-noy}}$) due à la répulsion entre noyaux devient une constante (**Figure 1b**). A ce stade, nous passons d'un problème pour lequel il nous fallait résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à N électrons + M noyaux, à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à N électrons ressentant le potentiel des noyaux (potentiel extérieur, $V_{\text{ext}} \propto V_{\text{noy-noy}}$). L'Hamiltonien ne contient alors que des contributions de types mono-électronique ($T_{\text{él}}$ et $V_{\text{noy-él}}$) et bi-électronique ($V_{\text{él-él}}$) :

$$\hat{H}^{\text{elec}} = \hat{T}_{\text{él}} + \hat{V}_{\text{noy-él}} + \hat{V}_{\text{él-él}} \quad (1.3)$$

Soit

$$\hat{H}^{\text{elec}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.4)$$

Il est à noter que les deux représentations N électrons en interaction + M noyaux et N électrons en interaction avec le potentiel extérieur sont équivalentes d'un point de vu formel.

2.3. Principe variationnel

Il nous faut maintenant résoudre l'équation de Schrödinger pour \hat{H}^{elec} , de sorte à déterminer l'énergie (E^{elec}) et la fonction d'onde (Ψ^{elec}) propres au système. Or, en pratique, il n'est pas possible d'accéder de manière exacte à ces quantités. Au contraire, la fonction d'onde du système à l'état fondamental (Ψ_{fond}) peut être obtenue en recherchant l'énergie correspondante (E_{fond}) qui obéit à un principe variationnel. Autrement dit, dans le cas où la fonction d'onde (Ψ_{test}) n'est pas celle de l'état fondamental, il lui correspondra une énergie (E_{test}) supérieure à celle de l'état fondamental (E_{fond}). La stratégie pour accéder à l'énergie de

l'état fondamental et à sa fonction d'onde se résume donc à minimiser la fonctionnelle $E[\Psi]$ pour des fonctions d'onde à N électrons ^[2].

Soit un système défini par un nombre d'électrons (N), des positions (R_α) et des charges nucléaires (Z_α), nous pourrions construire l'Hamiltonien correspondant, et de ce fait accéder à la fonction d'onde (Ψ_{fond}) et à l'énergie (E_{fond}) fondamentales propres à ce système.

$$\{N, Z_\alpha, R_\alpha\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_{\text{fond}} \Rightarrow E_{\text{fond}} \text{ (et les autres propriétés)}.$$

2. Cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Alors que les méthodes Hartree-Fock conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde (Ψ), pour les méthodes DFT l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique du système (ρ). Un des grands attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable ρ définie dans l'espace physique R^3 , au lieu de le faire dans l'espace de configuration à $3N$ variables, dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock). Toutefois cette possibilité de se soustraire au problème à N corps par l'usage de la densité électronique s'effondre lorsqu'il faut donner une expression analytique de l'énergie comme fonctionnelle de la densité. Avant d'aborder les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité, il nous paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie, la densité électronique (ρ).

2.1. La densité électronique

Au cours de l'identification des différentes contributions à l'Hamiltonien, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisée en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. Dans l'exemple du réseau carré, nous pouvons voir sur la **figure 2b** que l'image de la structure atomique est reproduite au niveau de la densité électronique. En effet, les électrons sont essentiellement localisés au voisinage des noyaux.

La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\rho(r \rightarrow \infty) = 0 \tag{1.5}$$

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (1.6)$$

Pour résumer, nous pouvons dire que la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable. De plus, comme nous venons de l'indiquer, $\rho(\mathbf{r})$ est définie dans l'espace physique à 3 dimensions alors que Ψ est définie dans l'espace de configuration à $3N$ dimensions. Finalement, il peut être remarqué que $\rho(\mathbf{r})$ semble contenir assez d'information pour décrire le système (**Figure 2b**), tandis que Ψ dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires dans la description de la liaison chimique [2].

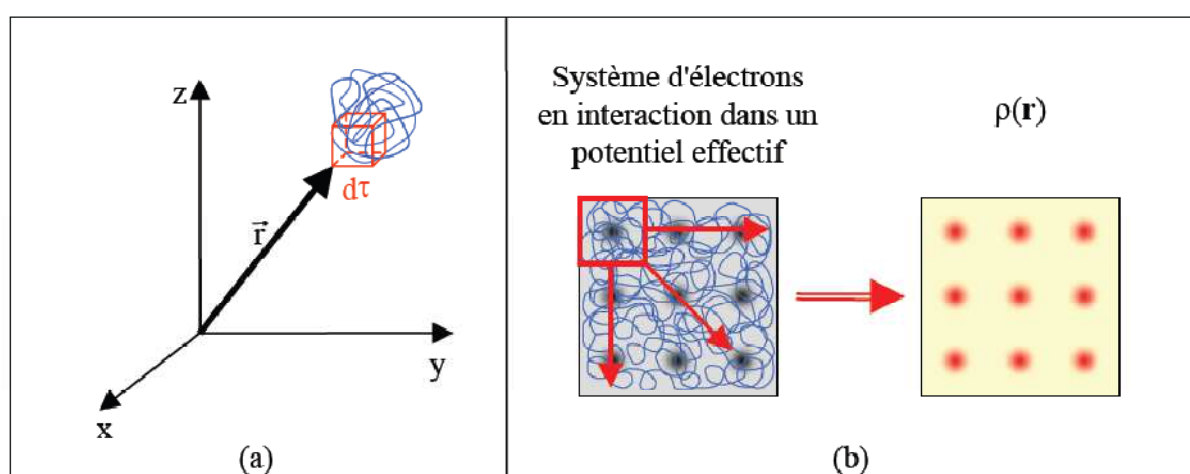


Figure 2. Définition de la densité électronique (représentation schématique)

L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous forme de deux théorèmes.

2.2. Premier théorème de Hohenberg-Kohn : $E = E[\rho]$

Rappelons que pour un système électronique décrit par l'Hamiltonien $H_{\text{élec}}$ (équation 1.3), l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnelle $E[\Psi]$. Pour un système à N électrons, le potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ fixe est

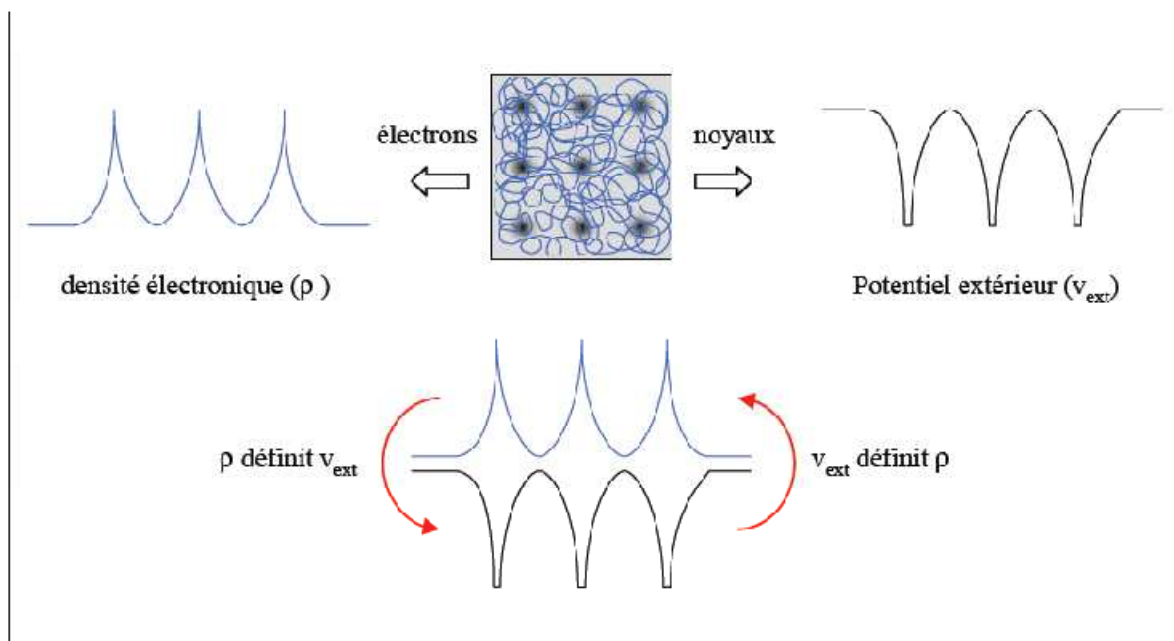


Figure 3. Premier théorème de Hohenberg et Kohn.

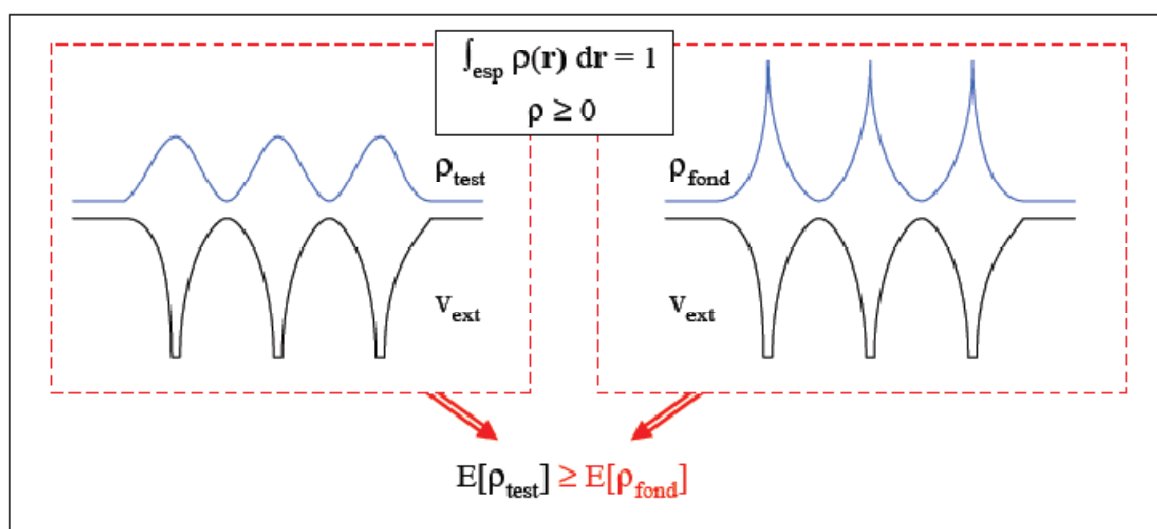


Figure 4. Second théorème de Hohenberg et Kohn.

l'Hamiltonien H_{elec} . Ceci signifie que si nous connaissons le nombre d'électrons N du système ainsi que le potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, alors nous pouvons déterminer de façon unique l'Hamiltonien et donc accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental [2, 4, 5]. Le potentiel extérieur reflète donc parfaitement les différentes caractéristiques d'un composé.

Qu'en est-il à présent si nous considérons le point de vue électronique? La **figure 3** montre ces deux façons d'envisager un système atomique, ou bien à travers les noyaux via le potentiel extérieur, ou bien à travers son nuage électronique via la densité électronique. Il apparaît très clairement une étroite relation entre ces deux quantités, l'une semblant être l'image de l'autre.

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn, consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. Le potentiel $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ est en effet déterminé, à une constante près, par la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Puisque ρ fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système. Si nous reprenons le cheminement que nous avons suivi précédemment lorsque nous avons exposé le principe variationnel, nous pouvons y ajouter la densité électronique (ρ) comme variable de départ définissant le nombre d'électrons (N) et le potentiel extérieur (Z_α et R_α).

$$\rho \Rightarrow \{N, Z_\alpha, R_\alpha\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_{\text{fond}} \Rightarrow E_{\text{fond}} \text{ (et les autres propriétés)}$$

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité $\rho(\mathbf{r})$, $E = E[\rho(\mathbf{r})]$, que nous pouvons réécrire en séparant les parties dépendantes du système (N, V_{ext}) de celles qui ne le sont pas.

$$E[\rho(r)] = T_{\text{él}}[\rho(r)] + V_{\text{él-él}}[\rho(r)] + V_{\text{noy-él}}[\rho(r)] \quad (1.7)$$

$$= F_{\text{HK}}[\rho(r)] + \int \rho(r) V^{\text{ext}}(r) dr \quad (1.8)$$

$$\text{et } F_{\text{HK}}[\rho(r)] = T_{\text{él}}[\rho(r)] + V_{\text{él-él}}[\rho(r)] \quad (1.9)$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de Hohenberg-Kohn (F_{HK}). Cette nouvelle fonctionnelle contient $T_{\text{él}}[\rho]$, l'énergie cinétique électronique et $V_{\text{él-él}}[\rho]$, l'énergie potentielle due à l'interaction entre électrons. Les expressions explicites de ces deux fonctionnelles ne sont pas connues, par contre nous pouvons extraire de $V_{\text{él-él}}$ la partie classique, énergie de Hartree ($V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}[\rho]$)

$$(V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (1.10)$$

2.3. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn : principe variationnel

Nous venons d'établir que la densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Seulement, comment pouvons-nous être sûrs qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental recherché ? Hohenberg et Kohn répondent à cette question à travers leur second théorème que nous pouvons énoncer de la façon suivante : l'énergie $E[\rho_{test}]$, associée à toute densité d'essai, satisfaisant les conditions limites nécessaires $\rho_{test}(\mathbf{r}) \geq 0$ et $\int \rho_{test}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ et associée à un potentiel extérieur V_{ext} , est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental, $E[\rho_{fond}]$ (**Figure 4**) ^[4]. Ce théorème n'est rien d'autre que le principe variationnel exprimé pour des énergies fonctionnelles d'une densité, $E[\rho]$ et non d'une fonction d'onde, $E[\Psi]$. Or, d'après le premier théorème, une densité d'essai définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai. De là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\Psi_{test} | \hat{H} | \Psi_{test} = E[\rho_{test}] \geq E[\rho_{fond}] = \langle \Psi_{fond} | \hat{H} | \Psi_{fond} \rangle \quad (1.11)$$

En résumé : premièrement, toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. Deuxièmement, l'énergie du système $E[\rho]$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. L'utilisation de cette recette variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental. Pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie donnée.

2.4. Equations de Kohn-Sham :

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn offrent donc un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principale. L'énergie totale d'un système de N électrons interagissant est donc fonctionnelle de la densité et la recherche de l'énergie de l'état fondamental peut être réalisée de manière itérative en se basant sur une loi variationnelle.

Système réel (interaction)	Système fictif (sans interaction)
Fonction d'onde (Ψ) à N électrons	N fonctions (φ_i) d'onde à un "électron"
$\rho(r) = \int \Psi ^2 dr \dots dr_N$	$\rho(r) \sum_{i=1}^N \varphi_i(r) ^2$
$T_{\text{él}}[\rho(r)] = ?$	$T_{\text{él}}^{\text{ind}}[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \left\langle \varphi_i \left -\frac{\nabla^2}{2} \right \varphi_i \right\rangle$ $T_{\text{él}}^{\text{ind}}[\rho(r)] = ?$
$V_{\text{él-él}}[\rho(r)] = ?$	$V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{ r-r' } dr dr'$ $V_{\text{él-él}}^{\text{ncla}}[\rho(r)] = ?$
$F_{\text{HK}}[\rho(r)] = T_{\text{él}}[\rho(r)] + V_{\text{él-él}}[\rho(r)]$	$F_{\text{HK}} T_{\text{él}}^{\text{ind}}[\rho(r)] + V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}[\rho(r)] + E_{\text{xc}}[\rho(r)]$
$E[\rho(r)] = F_{\text{HK}}[\rho(r)] + \int \rho(r) V^{\text{ext}}(r) dr$	$E[\rho(r)] = T_{\text{él}}^{\text{ind}}[\rho(r)] + \int \rho(r) V^{\text{eff}}[\rho(r)] dr$ $V^{\text{eff}}[\rho(r)] = V^{\text{ext}}(r) + \int \frac{\rho(r')}{ r-r' } dr' + V_{\text{xc}}[\rho(r)]$

Tableau1. Comparaison du système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur à un système équivalent d'électrons indépendant dans un potentiel effectif.

Au cours de ces différents traitements de l'énergie totale du système nous avons donc introduit une nouvelle fonctionnelle, dite universelle du fait qu'elle ne dépend pas du système électronique, F_{HK} , la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn. Comme nous l'avons vu précédemment, cette fonctionnelle regroupe deux termes ($T_{\text{él}}$ et $V_{\text{él-él}}$) eux-mêmes fonctionnelles de la densité. Seulement leur expression analytique pour le système de N électrons interagissant est inconnue.

Kohn et Sham ont envisagé ce problème sous un autre angle ^[6]. De la même manière que l'expression exacte de l'énergie potentielle classique est connue (énergie de Hartree), ils ont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme énergie cinétique. Pour ce faire, ils ont introduit la notion d'un système fictif d'électrons sans interaction de même densité $\rho(\mathbf{r})$ que le système d'électrons en interaction. En se basant sur ce

système de référence, il est alors possible de donner une expression exacte à l'énergie cinétique d'un système de N "électrons" non interagissant comme une fonctionnelle de la densité $\rho(\mathbf{r})$. Cette correspondance entre systèmes d'électrons en interaction et sans interaction a en réalité de nombreuses conséquences (**tableau 1**) [3] :

- Passage d'une description basée sur une fonction d'onde à N électrons (Ψ) à N fonctions d'ondes à N « électrons » (ϕ_i) ;
- Détermination de la densité électronique à travers la sommation des $|\phi_i|^2$ sur tous les états occupés au lieu de considérer l'intégrale de $|\Psi|^2$ sur toutes les variables de l'espace exceptée une définie par \mathbf{r} ;
- L'énergie cinétique ($T_{\text{él}}$) et l'énergie potentielle ($V_{\text{él-él}}$) des N électrons en interaction sont toutes deux scindées en deux parties que nous pouvons dénommer classique et non classique (**figure5**). l'énergie cinétique classique provient du système de référence d'électrons indépendants et l'énergie coulombienne classique n'est rien d'autre que l'énergie de Hartree. Le reste, énergie cinétique et potentielle non-classique, a été regroupé dans une quantité appelée énergie d'échange et corrélation, E_{XC} . Une manière de définir cette nouvelle fonctionnelle et de dire qu'elle contient tout ce qui n'est pas connu de manière exacte.

$$E_{XC} = (T_{\text{él}} - T_{\text{él}}^{\text{ind}}) + (V_{\text{él-él}} - V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}) = T_{\text{él}}^{\text{dep}} + V_{\text{él-él}}^{\text{ncl}} \quad (1.12)$$

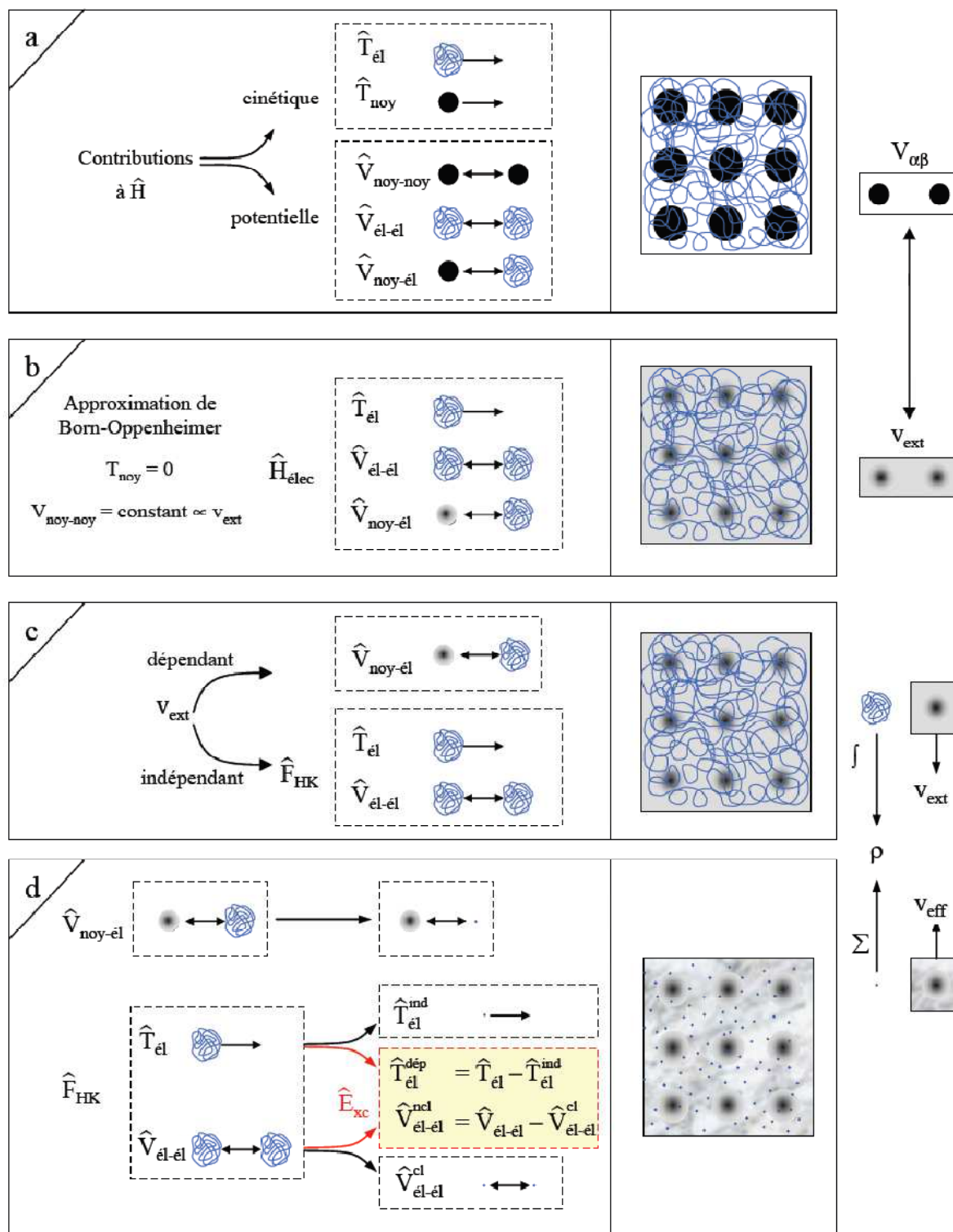


Figure 5. Passage d'un problème à N électrons en interaction à un problème à N électrons indépendants.

- Ce terme d'échange et corrélation se retrouve au niveau de l'expression de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn (FHK). Nous passons d'une expression pour laquelle nous ne connaissons pas la forme mathématique des deux fonctionnelles $T_{\epsilon l}[\rho]$ et $V_{\epsilon l-\epsilon l}[\rho]$ à une expression où les fonctionnelles $T_{\epsilon l}^{ind}[\rho]$ et $V_{\epsilon l-\epsilon l}^{cla}[\rho]$ sont connues et où le terme E_{xc} représente ce qui n'est pas connu, c'est-à-dire l'énergie d'échange et corrélation. Ce terme correspond précisément à ce qui nécessitera des approximations. Kohn et Sham à travers cette approche ont donc transféré ce qui n'est pas connu dans le terme le plus petit, De ce fait, l'erreur commise sera faite sur une petite contribution à l'énergie totale du système ;
- L'énergie totale du système passe alors d'une somme de contributions indépendantes (FHK) et dépendantes du potentiel externe (V_{ext}), à la somme de l'énergie cinétique des particules indépendantes ($T_{\epsilon l}$) avec un terme dépendant d'un potentiel effectif ;
- Ce potentiel effectif (V_{eff}) contient le potentiel externe (V_{ext}), la contribution classique à l'énergie potentielle des particules sans interaction et le potentiel d'échange et corrélation (V_{xc}) défini comme :

$$V_{xc} = \frac{\delta E_x}{\delta \rho} \quad (1.13)$$

Le choix de Kohn et Sham de se référer à un système fictif de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de Schrödinger "monoélectroniques". Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes, les équations de Kohn et Sham ^[7] :

La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons.

$$\rho(r) \mapsto V^{eff}[\rho(r)] = V^{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr + V_{ext}[\rho(r)] \quad (1.14)$$

La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir les φ_i .

$$V_{eff}(r) \mapsto \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V^{eff}(r) \right] \varphi_i(r) = \epsilon_i \varphi_i(r) \quad (1.15)$$

La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde mono-électroniques.

$$\varphi_i(r) \mapsto \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (1.16)$$

Ces trois équations du fait de leur interdépendance doivent être résolues de manière autocohérente.

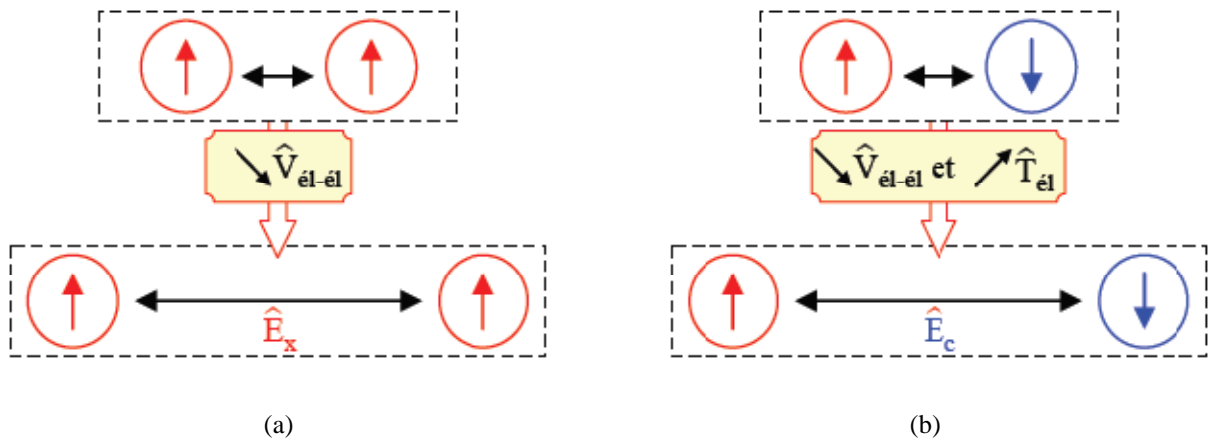


Figure 6. Représentation schématique de l'effet de l'échange (a) et de la corrélation (b).

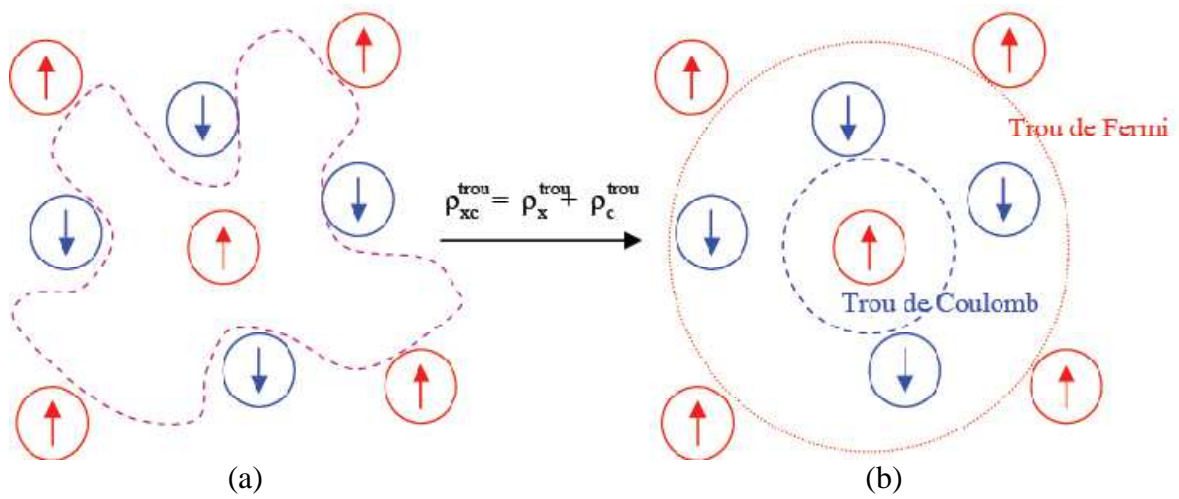


Figure 7. Forme du trou d'échange et corrélation (a) et son approximation locale (b).

4. Traitement de l'échange et de la corrélation

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitale de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $F_{\text{HK}}[\rho]$ et finalement à une énergie d'échange et corrélation $E_{\text{XC}}[\rho]$. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système.

4.1. Justification de l'approche de Hohenberg et Kohn

L'énergie d'échange et corrélation regroupe donc les termes cinétiques et électrostatiques non-classiques ($T_{\text{él}}^{\text{dep}}$ et $V_{\text{él-él}}^{\text{ncl}}$). Par non-classique, il faut entendre la considération des corrélations entre les mouvements des électrons du fait de leur nature quantique. En effet, les électrons en tant que fermions (spin demi-entier) ont un comportement collectif régi par deux grands principes. D'une part, deux électrons de même état de spin ne peuvent se trouver dans une même région de l'espace : principe d'exclusion de Pauli (les électrons de même spin se repoussent). D'autre part, deux électrons de moment de spin opposés peuvent s'apparier et donc occuper la même région de l'espace. Ces interactions inter-électroniques d'ordre purement quantiques, car gouvernées par le spin, doivent être prises en compte dans E_{XC} .

La partie échange rend compte du gain en énergie coulombienne dû au respect du principe de Pauli (exclusion entre deux électrons de même spin), tandis que la corrélation correspond au juste équilibre entre le gain en énergie coulombienne et le coût en énergie cinétique lorsque deux électrons d'état de spin différents sont séparés ^[8].

Le choix de Kohn et Sham est des plus judicieux, car comme l'illustre la **figure 7** l'approximation est faite sur la plus petite contribution à l'énergie totale. Dans le cas présent il ne figure que l'échange dont l'effet est dominant dans E_{XC} ($E_{\text{C}} \approx 10 \% E_{\text{X}}$) ^[9].

4.2 Trous d'échange et de corrélation

Une manière d'illustrer notre propos est de considérer qu'un électron en interaction avec le reste du système peut être représenté comme accompagné d'un trou d'échange et de corrélation. Ce trou, de par sa forme, a pour particularité d'exclure la présence d'électrons de même spin dans la région définie par l'électron et également de définir la position la plus

probable d'un électron de spin différent au voisinage de l'électron (**figure 7a**) ^[10]. Le trou d'échange et corrélation peut être subdivisé en trou de Fermi, pour l'échange et trou de Coulomb, pour la corrélation. Dans le cas d'une approche locale, la forme du trou sera sphérique dans notre vue de l'esprit (**Figure7b**).

4.3 L'Approximation de la Densité locale (LDA)

L'approximation la plus répandue pour calculer le terme d'échange et corrélation est la *Local Density Approximation*, ou LDA. Cette approximation fait l'hypothèse que la densité fluctue assez lentement. Elle remplace donc le potentiel d'échange et corrélation en chaque point de l'espace par celui d'un gaz uniforme d'électrons qui interagissent. Le gaz d'électrons est pris de la même densité que la densité au point calculé. Ceci permet d'en donner une expression exacte en interpolant des calculs Monte-Carlo. Ceci a été fait au début des années 80 ^[11]. La LDA est souvent une approximation efficace, même quand la densité fluctue de manière non négligeable. Cependant, elle a certains désavantages, comme une sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille ^[12, 13]. L'erreur sur les paramètres structuraux est souvent faible (de l'ordre de 1 à 2 %), mais peut devenir importante quand des liaisons de types Van der Waals sont en jeu.

4.5 L'Approximation du gradient généralisé (GGA)

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange et corrélation des termes dépendant du gradient de la densité. La GGA (generalized gradient approximation) ^[14] permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Elle donne de bons résultats et permet d'améliorer les énergies de cohésion et les paramètres de maille. Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours systématique car la GGA sur corrige parfois la LDA ^[15, 16]

5. La DFT+U

La DFT conventionnelle donne des résultats incorrects pour les systèmes comportant de fortes corrélations électroniques. Ainsi, pour certains matériaux, dont le caractère isolant est connu, la DFT prédit des liaisons métalliques ou de faibles gaps ^[17]. Le problème est dû à l'utilisation de fonctionnelles d'échange-corrélation conduisant à une mauvaise estimation de la corrélation électronique ^[18]. C'est principalement le cas pour des matériaux contenant des ions à couches d ou f incomplètes, **tels que les actinides** ou les oxydes de métaux de transition. Les électrons d et f sont localisés sur chaque atome de métal et les termes d'énergie

coulombienne et d'échange interatomique associées sont à la fois nombreux et larges, compte tenu de la présence de nombreux électrons et l'encombrement local des fonctions d'onde impliquées. Comme la DFT conventionnelle n'annule pas convenablement l'auto-interaction électronique, la répulsion électron-électron est surestimée. Ainsi, les calculs DFT conventionnels ne délocalisent pas correctement les électrons en vue de réduire l'énergie de répulsion, ce qui donne à un isolant un caractère métallique.

Pour résoudre ce problème, on utilise des méthodes qui représentent avec précision les énergies d'auto-interaction, en particulier celles qui proviennent des électrons dans les états localisés [19, 20, 21, 22, 23]. Parmi ces méthodes, la méthode DFT+U [24, 25] donne de bons résultats à la fois pour l'énergie de cohésion, la largeur de bande interdite (gap) et le moment magnétique. Dans cette méthode, les interactions entre électrons dans des états localisés sur le même centre atomique sont traitées de la même façon que dans la méthode Hartree-Fock, le reste étant traité par la DFT.

$$E^{DFT+U}[\rho, \{n_{ilm\sigma}\}] = E^{DFT}[\rho] + E^{on-site}[\{n_{ilm\sigma}\}] - E^{dc}[\{N_{il\sigma}\}] \quad (1.17)$$

Ici, E^{DFT+U} est l'énergie totale du système, E^{DFT} est l'énergie du système donnée par la DFT (basée sur la densité électronique ρ), $E^{on-site}$ est l'énergie de Hartree-Fock provenant des interactions sur site entre électrons localisés, et E^{dc} est le terme de double comptage qui corrige les contributions à l'énergie totale incluses à la fois dans E^{DFT} et $E^{on-site}$. L'énergie d'interaction sur site $E^{on-site}$ dépend du nombre d'électrons qui occupent les orbitales localisées $\phi_{ilm\sigma}$, qui sont centrées sur un atome I et caractérisées par un moment angulaire l, un nombre quantique magnétique m, et un spin σ . Les nombres d'occupation $n_{ilm\sigma}$ sont obtenus par projection des orbitales DFT de Kohn-Sham pour le système total en un ensemble de ces orbitales localisées. La valeur $N_{il\sigma}$ qui entre en compte dans E^{dc} correspond au nombre total d'électrons pour un spin et un moment angulaire donnés qui sont localisés sur I, i, e, $N_{il\sigma} = \sum_m n_{ilm\sigma}$.

Evaluer l'énergie avec l'équation (1.17) requiert des expressions pour $E^{on-site}$ et E^{dc} . Plusieurs expressions ont été proposées dans la littérature [26, 27]. Nous n'insisterons que sur l'approche invariante d'un point de vue rotationnel proposée par Dudarev [27], qui sera désignée comme seule méthode DFT+U pour la suite des calculs. Elle conduit à la fonctionnelle d'énergie totale suivante :

$$E^{DFT+U}[\rho, \{n_{l m \sigma}\}] = E^{DFT}[\rho] + \sum_{l,m,\sigma} \frac{(U_{ll} - J_{ll})}{2} (n_{l m \sigma} - n_{l m \sigma}^2) \quad (1.18)$$

Ou $E^{DFT}[\rho]$ correspond à l'énergie DFT obtenue en utilisant la densité électronique totale et incluant les interactions sur site, qui sont incorrectes ; quant au second terme, il corrige cet aspect. En effet, il sert de fonction de pénalité qui dirige le système vers des densités électroniques dans lesquelles les états localisés $\Psi_{l m \sigma}$ ont un nombre d'occupation soit de 0, soit de 1. Cela contrebalance la tendance qu'a la DFT de surdélocaliser ces états électroniques et amène à une description améliorée de la structure électronique. En particulier, les énergies des états localisés vont être déplacées de leurs valeurs DFT de sorte que la largeur de bande interdite est agrandie, ce qui confère un caractère plus isolant au système.

Le paramètre U_{ll} décrit le surcôt énergétique pour placer un électron supplémentaire sur le site l

$$U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n) \quad (1.19)$$

Tandis que le paramètre J correspond à une énergies d'échange.

L'application de l'équation (1.18) nécessite le choix des paramètres U_{ll} et J_{ll} . Ces valeurs ne sont pas connues a priori et dépendent du système considéré. Elles peuvent être déterminées en utilisant deux approches :

- ❖ soit elles sont déduites à partir de calculs Hartree-Fock (méthode ab initio) [28];
- ❖ soit à partir d'une étude de l'influence de ces paramètres sur différentes propriétés (paramètres de maille, gap, moment magnétique) ; on choisit de façon empirique une valeur de U qui correspond au meilleur compromis pour la prédiction des propriétés étudiées [29, 30].

La méthode empirique sera utilisée par la suite car elle est plus simple à mettre en œuvre et, bien qu'elle ne s'appuie pas sur des bases théoriques très élaborées, elle donne des résultats équivalents à la méthode ab initio.

6. La self –Consistance dans les calculs de la DFT :

La résolution des équations de KS se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (1). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{ent} pour diagonaliser l'équation séculaire : $(H - \epsilon_i S) = 0$, ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{sort} est construite avec les vecteurs propres de

l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge ρ_{ent} et ρ_{sort} de la manière suivante :

$$\rho_{ent}^{i=1} = (1 - \alpha)\rho_{ent}^i + \alpha\rho_{sort}^i \quad (1.19)$$

i représente la i^{eme} itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

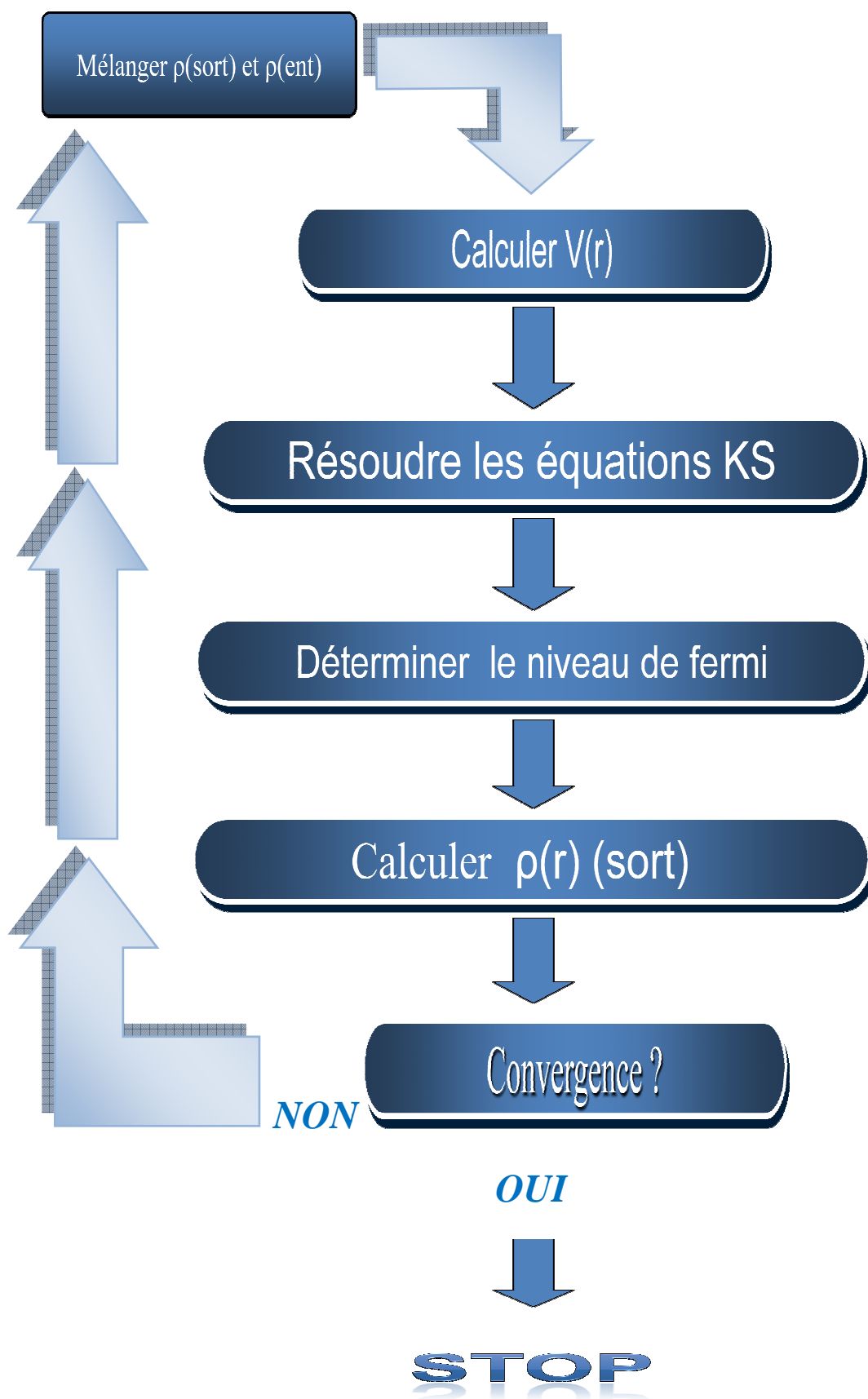


Figure 8. Le cycle self-consistant de la densité fonctionnelle

7. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

7.1. Introduction

Plusieurs méthodes de calcul de structure électronique existent. Leur point commun est la résolution des trois équations de Kohn et Sham de façon auto-cohérente. Leurs spécificités respectives se situent au niveau de la façon de représenter le potentiel, la densité électronique et surtout les orbitales mono-électroniques de Kohn et Sham. Les effets relativistes au niveau des électrons peuvent être pris en compte au niveau du terme énergie cinétique des électrons indépendants. La périodicité ou non du composé peut être considérée. La forme du potentiel peut être plus ou moins précise, allant de la considération de pseudo-potentiels, à des potentiels de type Muffin-tin entre autres. Différents niveaux d'approximations pour le potentiel d'échange et corrélation peuvent être disponibles. Des calculs tenant compte de l'état de spin des électrons peuvent être réalisés. Finalement, la base utilisée pour représenter les orbitales de Kohn et Sham peut être très variée. Elle peut être constituée de fonctions localisées ou non, mais également entièrement numérique. Dans ce dernier cas, les fonctions d'ondes ne sont pas construites à partir d'une base, mais elles sont définies sur une grille numérique.

La base est essentielle, en ce sens qu'elle conditionne le champ d'investigation aussi bien du point de vue des systèmes étudiés que de leurs propriétés. De manière générale, une méthode est définie par sa base. A titre d'exemple, les trois méthodes utilisées sont LMTO, FLAPW et PW/PP. Le premier sigle signifie orbitales de type Muffin-tin linéarisées (Linear Muffin-tin Type Orbital), le second indique que le potentiel est complet et que la base est constituée d'ondes planes augmentées linéarisées (Full-potential Linearized Augmented Plane Waves), et le dernier sigle signifie que les fonctions de bases sont des ondes planes et que des pseudo-potentiels sont utilisés (Plane Waves / Pseudo Potentiel).

7.2. Caractéristiques générales de la méthode FLAPW

Cette méthode trouve ses origines dans les travaux de Slater ^[31]. La méthode APW (Augmented Plane Waves) est issue du constat suivant : la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale. Une façon de décrire un potentiel cristallin de type Muffin-tin (**Figure 8**) est donc de diviser l'espace en deux régions : une première région (I) constituée de sphères centrées sur chaque site atomique dans lesquelles les fonctions d'ondes seront basées sur des fonctions radiales ; une seconde région (II), dite interstitielle, se situant

entre les atomes et pour laquelle les fonctions de bases seront des ondes planes. Dans cette approche, les fonctions de distribution radiales utilisées pour construire la base sont exactes seulement pour l'énergie de la bande considérée (énergie de pivot). Toute la difficulté de ce type de méthode est que cette fonction a une dépendance non linéaire vis-à-vis de l'énergie. Il est donc nécessaire de déterminer cette énergie de façon précise pour chaque bande avant de pouvoir résoudre l'équation séculaire, qui permet de déterminer les énergies des orbitales de Kohn et Sham.

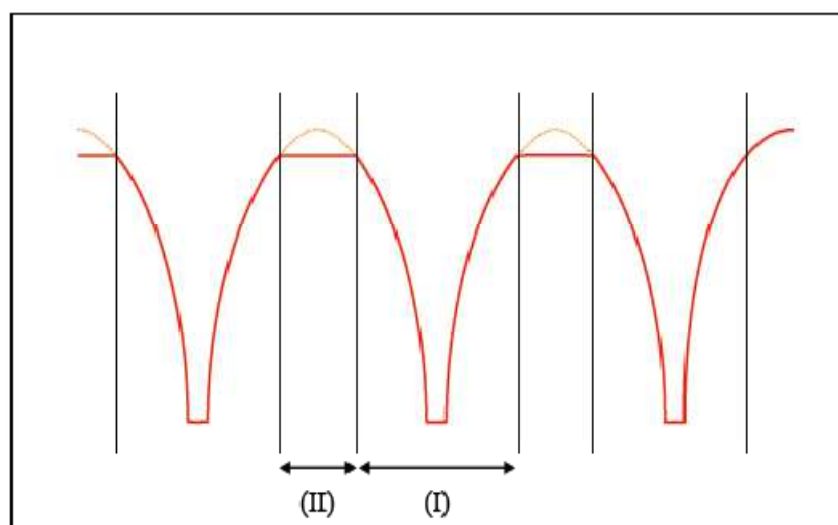


Figure 9. Approximation de la forme du potentiel (Muffin-tin).

Une solution pour pallier à ce manque de degré de liberté variationnel a été proposée par Andersen, basée sur l'utilisation de fonctions de base linéarisées ^[32]. L'idée est de rajouter dans la construction de la base la dérivée première de ces fonctions par rapport à l'énergie, afin de construire une base d'orbitales indépendante au premier ordre vis-à-vis de l'énergie. Leur dépendance non linéaire vis-à-vis de l'énergie étant négligée, les fonctions de base ne sont plus adéquates loin de l'énergie de pivot (quelques dizaines d'eV au dessus de E_F). En conséquence, après avoir définies les énergies de linéarisation (au centre de gravité des bandes occupées), il est possible de résoudre l'équation de Kohn et Sham à travers une seule diagonalisation.

Dans le cas de la méthode FLAPW, la base est constituée d'un jeu d'ondes planes (I) augmentées par des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques (Y_{lm}) linéarisées (II). Cette méthode dans sa version potentiel complet va au-delà de l'approximation Muffin-tin : le potentiel n'est pas contraint à être sphérique dans les sphères et

constant entre elles. Ces méthodes dites à potentiel complet sont d'une très grande précision pour le calcul de l'énergie totale. FLAPW est donc une méthode qui a le double avantage d'offrir une description complète du potentiel ainsi que des électrons. Elle sera donc une méthode de choix dès que les propriétés visées feront intervenir les électrons de cœur (spectroscopie d'absorption X ^[33], Mössbauer, ...) et dès que la précision sur l'énergie devra être extrême.

7.3. Méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater considère que l'espace est divisé en deux types de régions (**Figure 10**): région de coeur et région interstitielle ; La région près du noyau a un potentiel et une fonction d'onde similaire à ceux d'un atome isolé (alors, le potentiel varie fortement). Cette région est limitée par une sphère atomique (S) de rayon r_0 et le potentiel possède la symétrie sphérique. Dans la région interstitielle les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant. Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

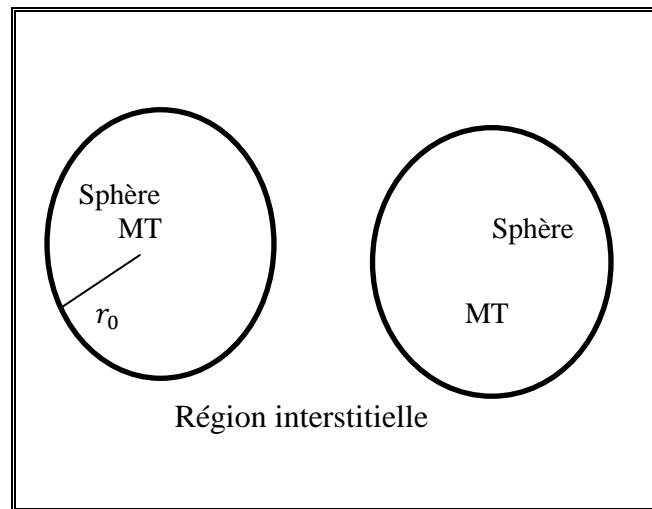


Figure 10 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_0 \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (1.20)$$

Ω : Volume de la maille unitaire. C_G : Coefficients de développement.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques

Et $U_l(r)$: la solution régulière de l'équation suivante :

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r U_l(r) = 0 \quad (1.21)$$

Où E_l : paramètre d'énergie.

$V(r)$: Le composant sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales sont définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [31]. Comme le montre l'équation suivante :

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (1.21)$$

U_1 et U_2 : sont les solutions radiales pour ces énergies E_1 et E_2 respectivement.

Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve que E_l est égale à la valeur propre E .

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(r_l)} \sum_G C_G J_l(|K + G|r_0) Y_{lm}^*(K + G) \quad (1.22)$$

J_l : la fonction de Bessel.

Où l'origine est prise au centre de la sphère et r est son rayon, Ainsi les A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et le paramètre d'énergie E_l sont des coefficients vibrationnelles dans la méthode (APW).

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales.

Pour l'énergie E_l . Les fonctions APW_s sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec E_l est égale à la bande d'énergie indiquée par G . ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction $U_l(r)$ qui apparaît dans l'équation (1.21) est dépendante de E_l , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportés sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [34], ainsi que celui de Koelling et Abrman. La modification consiste à représenter la fonction d'onde ϕ_r à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie.

7.4. Les bases de (FP-LAPW)

Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions : la première région est la sphère de Muffin-tin, et la deuxième, c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle. La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région interstitielle et harmoniques sphériques dans les sphères.

Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivés $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie.

Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right)r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (1.23)$$

La fonction d'onde s'écrit comme suite :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_0 \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_{lm}(r)] Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (1.24)$$

Où :

A_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction U_l .

B_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction \dot{U}_l

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E_l, r) + O[(E - E_l)^2] \quad (1.25)$$

Avec $O[(E - E_l)^2]$ dénote l'erreur quadratique commise.

La méthode (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre $O(E - E_l)^2$ et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre $O(E - E_l)^4$. Nous pouvons obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie par un seul E_l . Dans le cas de l'impossibilité, on divise la fenêtre énergétique en deux parties.

7.5. Les rôles des énergies de linéarisation E_l

Nous avons cité déjà au-dessus que les erreurs commises dans la fonction d'onde (la densité de charge) sont l'ordre de $O(E - E_l)^2$ et dans les bandes d'énergie de l'ordre de $O(E - E_l)^4$, ce qui indique qu'il faut choisir un paramètre E_l près du central de la bande où on veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs d'autres.

La raison de cet échec est décrite dans la présence de haute couche et l'étendue de l'état du cœur (seulement connu comme état de semi-cœur) dans plusieurs éléments en particulier : métal alcalin, les terres rares, récemment les métaux de transitions et **les actinides**.

Comme mentionné, les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales à chaque état du cœur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du cœur ne posséderaient pas le même l .

Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode (FP-LAPW) sont sensibles aux choix de E_l . Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les bases (FP-LAPW) et les états du cœur, ce qui introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes.

Ces derniers sont facilement identifiés, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère, et ont un caractère de l'état de cœur. Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie E_l égale à l'énergie de l'état du cœur.

7.6. Les fonctions radiales non relativistes

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales U_l sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et une énergie fixe E_l l'équation (1.21), et la dérivée par rapport à l'énergie \dot{U}_l l'équation (1.23).

L'orthogonalité de $U_l(r)$ et \dot{U}_l est donné :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (1.26)$$

Avec le choix de la norme $\|\dot{U}_l\|$ permet l'indication de rang pour le quel la linéarisation de l'énergie sera une bonne approximation. En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Anderson.

$$\|\dot{U}_l\| \cdot |E_l - E| \leq 1 \quad (1.27)$$

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

- 1) On divise les rangs d'énergie dans les fenêtres, et chacune de ces fenêtres est traité séparément.
- 2) On utilise un développement sous la forme d'orbitales locales (ceci est effectivement la méthode quadratique).
- 3) On réduit la taille de la sphère. Donc, on réduit la norme de la dérivée.

8. Amélioration de la méthode (FP-LAPW)

L'énergie de linéarisation U_l est d'une grande importance dans la méthode (FP-LAPW). Puisque, au voisinage de U_l , on peut calculer l'énergie de bande à une précision très acceptable. Cependant, dans les états semi-cœur, il est utile d'utiliser l'une des deux moyens : l'usage de fenêtres d'énergie multiples, ou le développement en orbitales locales.

8.1. Les fenêtres d'énergies multiples

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l . Cette procédure de traitement est illustrée dans la **Figure 10**.

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode FP-LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface

de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

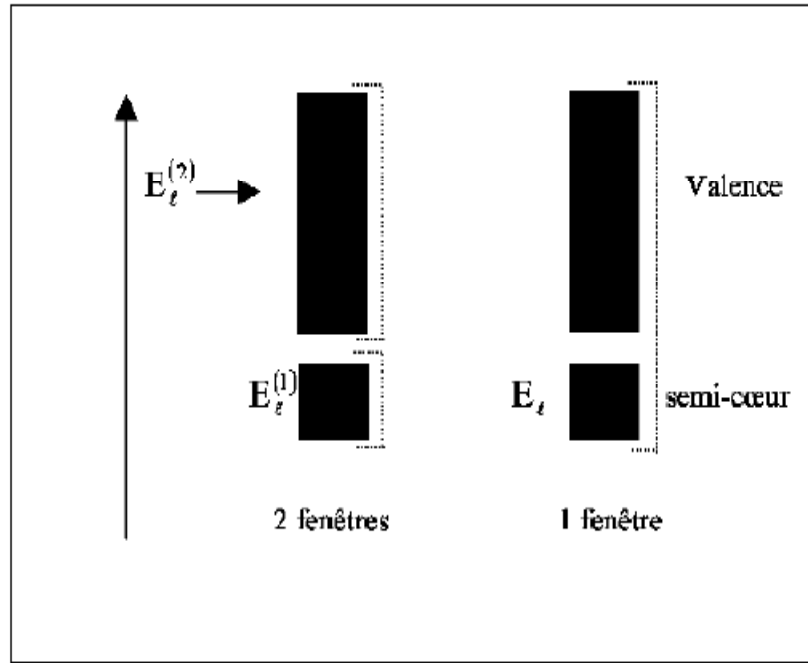


Figure 11 : les fenêtres d'énergie multiple

8.2. Développement en orbital local

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. Tekeda^[35], Perta^[36], smrka^[37], Shaughnessy^[38] et Singh^[39] proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales. Les dérivés de ces fonctions par rapport à l'énergie sont égaux, mais les énergies de linéarisation correspondantes sont différentes. La fonction propre a la forme suivante :

$$\phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad (1.27)$$

Où C_{lm} : sont ses coefficients possédant la même nature de coefficients A_{lm} et B_{lm}

9. Le code WIEN2k

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, Cette méthode est implémentée dans le code Wien2k^[40]. Un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs^[41]. Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le Wien2k^[42], est une version améliorée du Wien97^[43], Ce code est constitué de plusieurs "petits" programmes indépendants reliés par des 'C-SHELL SCRIPTS' qu'on décrit ci-dessous :

9.1. L'initialisation :

NN : liste les distances entre proches voisins jusqu'à un certain ordre spécifié à partir du rayon de coupure R_{mt} qu'on propose ($R_{mt} = 2$ u.a). Cette procédure aide à la détermination du rayon des sphères atomiques qui ne doivent pas être jointives (le non chevauchement des sphères).

LSTART : permet de générer les densités atomiques, et de déterminer la façon ce dont les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau contrôlé par le rayon de coupure R_{mt} . K_{max} (en général 6 et 9) et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : génère le nombre de points K dans la zone de Brillouin.

DSTART : génère une densité initiale à partir de toutes les densités atomiques déjà générées par LSTART.

9.2. Le calcul auto-cohérent (ou self-consistant) :

Ce calcul est initié et se répète jusqu'à la convergence (densité quasiment constante d'une itération à l'autre). Ce cycle est constitué des différentes étapes suivantes.

LAPW0 : génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : calcule la bande de valence (valeurs propres et vecteurs propres).

LAPW2 : compte les densités de valence à partir valeurs propres.

LCORE : compte les états de cœur et les densités.

MIXER : mixe toutes les densités.

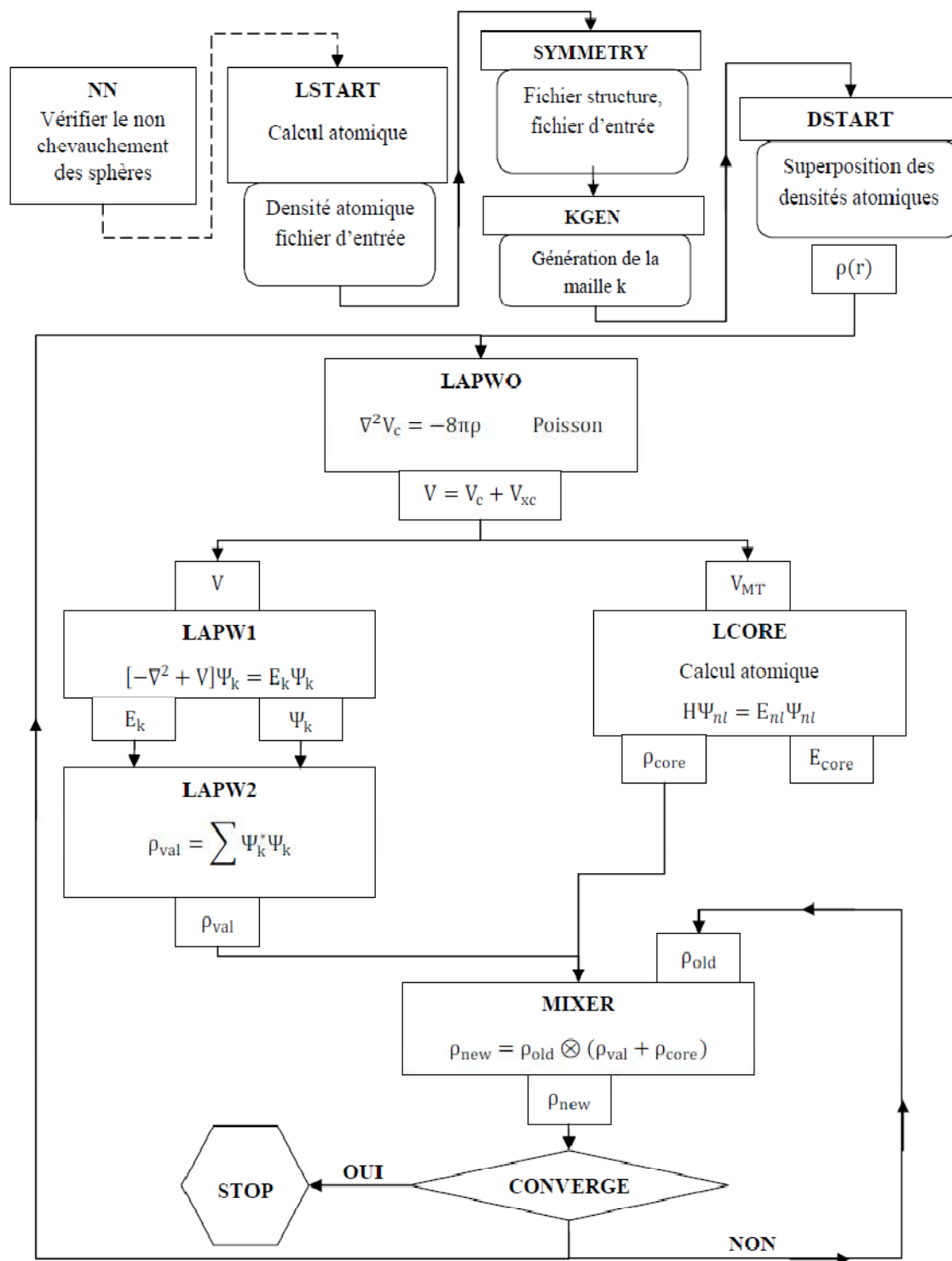


Figure 12 : L'organigramme du code WIEN

Références

- [1] H. Razafinjanahary, "Etude théorique de propriétés électroniques de molécules inorganiques", Thèse, Lyon (1995).
- [2] W. Koch, M. C. Holthausen, "A Chemist's Guide to Density Functional Theory", Wiley-VCH, Weinheim, ISBN 3-527-29918-1 (2000).
- [3] X. Blase, DFT – Les fondements, Ecole SEMAT (2000).
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. **136**, 3 (1964).
- [5] F. Bohr, Calcul théorique de spectres d'Absorption X avec l'approche de la fonctionnelle de la densité (DFT), Thèse, Nancy (1993).
- [6] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, 4 (1965).
- [7] D. J. Singh, Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW method, Kluwer Academic Publishers, Boston, ISBN 0-7923-9421-7(1994).
- [8] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T.A. Arias, J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. **64**, 4, (1992).
- [9] R. O. Jones, O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. **61**, 3 (1989).
- [10] M-L. Doublet, Les méthodes corrélées de la chimie quantique Hartree-Fock et DFT, Galerne (1999).
- [11] D. M. Ceperley and B. J. Adler, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [12] R. O. Jones and O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys., **61**, 689 (1989).
- [13] J. Kübler and V. Eyert, Electronic structure calculations dans : Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics (K. H. J. Buschow (VCH Verlagsgesellschaft), Weinheim,
- [14] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. **77**, 3865 (1996).
- [15] G. Garcia, C. Elsässer, S. Louie, and M. Cohen, Phys. Rev. B **46**, 9829 (1992).
- [16] A. Zupan, P. Blaha, K. Schwartz, and J. P. Perdew, Phys. Rev. B **58**, 11266 (1998).
- [17] K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, and J. Kubler, Phys. Rev. B **30**, 4734 (1984).
- [18] N. J. Mosey and E. A. Carter, Phys. Rev. B **76**, 155123 (2007).
- [19] S. Massidda, A. Continenza, M. Posternak, and A. Baldereschi, Phys. Rev. B **55**, 13502 (1997).
- [20] F. Aryasetiawan and O. Gunnarsson, Phys. Rev. Lett. **74**, 3224 (1995).
- [21] A. Svane and O. Gunnarsson, Phys. Rev. Lett. **65**, 1151 (1990).
- [22] C. Calandra and F. Manghi, Phys. Rev. B **50**, 2074(1994).
- [23] T. Bredow and A. R. Gerson, Phys. Rev. B **61**, 5194 (2000).

- [24] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Liechtenstein, *J. Phys. Cond. Matt.* **9**, 767 (1997).
- [25] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* **57**, 1505 (1998).
- [26] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen, *Phys. Rev. B* **52**, 5467 (1995).
- [27] S. L. Dudarev, A. I. Liechtenstein, M. R. Castell, G. A. D. Briggs, and A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* **56**, 4900 (1997).
- [28] N. J. Mosey, P. Liao, and E. A. Carter, *J. Chem. Phys.* **129**, 014103 (2008).
- [29] G. Rollmann, A. Rohrbach, P. Entel, and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **69**, 165107 (2004).
- [30] A. Rohrbach, J. Hafner, and G. Kresse, *Phys. Rev. B* **70**, 125426 (2004).
- [31] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, (1937).
- [32] O. K. Andersen, *Phys. Rev.* **12**, 8 (1975).
- [33] X. Rocquefelte, Simulation de seuils d'absorption X et calcul de la structure électronique de fluorures de cuivre et de nickel par la méthode FLAPW, DEA (1998).
- [34] T. Takeda, *J. Phys. F* **9**, 815 (1979).
- [35] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* **5**, 661 (1979).
- [36] J. Petru and L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* **35**, 62 (1985).
- [37] L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* **34**, 694 (1984).
- [38] G.R. Evans, M.I. Drby, *J. Phys. F* **14**, 1671(1987).
- [39] D.J. Singh, *Phys. Rev. B* **43**, 6388 (1991).
- [40] O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss, Landolt-Börstein (Eds.), *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, **17**, Springer, Berlin(1982).
- [41] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University
- [42] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Vienna Austria, ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
- [43] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, WIEN 97, Technical University, Vienna (1997).

Chapitre II

Matériaux à électrons fortement corrélés

Les matériaux à électrons fortement corrélés présentent les phénomènes les plus fascinants de la physique de la matière condensée.

Gabriel Kotliar et Dieter Vollhardt

1. Introduction :

Dans ces dernières années les matériaux à électrons fortement corrélés ont reçu une très forte croissance d'attention. Le but essentiel de ce développement est que certains phénomènes physiques ne semblent pas être expliqués dans le cadre des interactions faibles.

Une grande variété de résultats expérimentaux et théoriques a démontré de façon convaincante que plusieurs systèmes fortement corrélés ont des états dominants qui ne sont pas spatialement homogènes. Cela se produit dans les cas où plusieurs interactions physiques (spin, charge, réseau, et/ou orbitale) sont actifs simultanément. Ce phénomène provoque des effets intéressants, comme la magnétorésistance colossale, et il apparaît également essentiel de comprendre la physique des supraconducteurs à haute température. La complexité électronique pourrait avoir des conséquences potentielles pour les applications de matériaux électroniques corrélés, car non seulement la charge (semi-conducteur électronique), ou la charge et de spin (spintronique) sont de pertinence, mais en plus le réseau et les degrés de liberté de l'orbitale sont aussi actifs, conduisant à des réponses pour plusieurs problématiques. Les matériaux dans lesquels les électrons sont fortement corrélés présentent une large gamme d'intéressants phénomènes, y compris la magnétorésistance colossale où d'énormes variations de résistance sont produites par de petites variations du champ magnétique, et de la supraconductivité à haute température. Une caractéristique importante de ces matériaux est l'existence de plusieurs états concurrents. La compréhension de ces matériaux a radicalement mis en question notre vue sur les solides.

Les systèmes d'électrons fortement corrélés ont été en croissance constante pendant quelques décennies. Une étape importante de leur développement a été découverte par Andres, Graebner et Ott ^[1], pour des excitations de quasi-particules dans CeAl_3 . Aussi la découverte de la supraconductivité dans certains composés CeCu_2Si_2 ^[2], UBe_{13} ^[3], UPt_3 ^[4] et par la suite dans les pérovskites à base d'oxyde de cuivre ^[5]. L'un des principaux composés de cette classe de matériaux supraconducteurs, La_2CuO_4 , a été dopé par Ba et Sr pour donner $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ et $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, devrait être un métal dans le cadre de la théorie des bandes. Mais qui se comportent comme un isolant antiferromagnétique, suite des corrélations électroniques qui sont apparemment si fortes que le caractère métallique du matériau qui est supprimé en faveur d'un état isolant. Cette corrélation peut induire la transition métal-isolant.

Les noms de Mott ^[6] et Hubbard ^[7] représentent ce phénomène. A leur époque, beaucoup de recherches ont été faites sur les oxydes de métaux de transition et leurs

différentes transitions de phase, comme par exemple de la célèbre transition de Verwey [8] dans la magnétite Fe_3O_4 . On peut même revenir à Wigner [9] ou Heitler-London [10] qui ont traité les électrons fortement corrélés bien avant que les expériences correspondantes soient disponibles. Alors que Wigner a souligné que les électrons peuvent former un treillis lorsque leurs corrélations deviennent suffisamment fortes, Heitler et London ont développé aussi une théorie de liaison chimique basée sur des électrons fortement corrélés. C'est la limite opposée de la théorie de Hückel [11] basée sur des orbitales moléculaires dans lesquelles les corrélations électroniques sont complètement négligées. Cela soulève la question de savoir comment quantifier la force des corrélations électroniques.

1. Électrons fortement et faiblement corrélés :

Les différences entre les systèmes avec des électrons fortement et faiblement corrélés peuvent être expliquées par l'exemple le plus simple, une molécule H_2 dans la limite orbitale Heitler-London et dans la limite orbitale moléculaire. La forme Heitler-London de la fonction d'onde de l'état fondamental est :

$$\Psi_{\text{HL}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} [\varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2) + \varphi_2(\mathbf{r}_1)\varphi_1(\mathbf{r}_2)] (\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2) \quad (2.1)$$

Où les fonctions d'onde à un seul électron $\varphi_{1,2}(\mathbf{r})$ sont centrées sur les atomes 1 et 2 de la molécule et α et β désignent les spins haut et bas "Up/Down". Par opposition à l'équation (2.1), la forme orbitale moléculaire de la fonction d'onde de l'état fondamental est :

$$\Psi_{\text{MO}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2}^{3/2} [\varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_1(\mathbf{r}_2) + \varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2) + \varphi_2(\mathbf{r}_1)\varphi_1(\mathbf{r}_2) + \varphi_2(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2)] (\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2) \quad (2.2)$$

On voit que $\Psi_{\text{MO}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ contient des configurations ioniques $\varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_1(\mathbf{r}_2)$ Et $\varphi_2(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2)$. Les deux équations ont les mêmes configurations non-ioniques Mais, les configurations ioniques à une énergie de répulsion coulombienne supplémentaire des électrons, par conséquent, sont complètement supprimées dans la limite de corrélation de Heitler-London. Ceci démontre une caractéristique importante des corrélations électroniques, à savoir une suppression partielle des fluctuations électroniques de la charge sur un site atomique. Les premières sont appelées interatomiques, car les fluctuations de charge à un site atomique sont causées par un chevauchement des fonctions d'onde d'atomes différents. Elles sont favorisées

par un gain d'énergie cinétique due aux électrons délocalisés. En les réduisant par rapport à celles des électrons non corrélés, les répulsions de Coulomb restent petites. En plus, nous devons également considérer des corrélations intra-atomiques. Considérons un atome dans un solide avec une configuration électronique donnée, en prenant comme exemple l'atome de carbone dans le diamant avec, par exemple, 4 ou 5 électrons de valence. Ces électrons optimiseront leurs répulsions coulombiennes sur place en s'organisant selon les règles de Hund. Celles-ci garantissent que les électrons sur un atome sont répartis de façon optimale sur les segments angulaires de l'atome, de sorte que leurs répulsions sont aussi petites que possible.

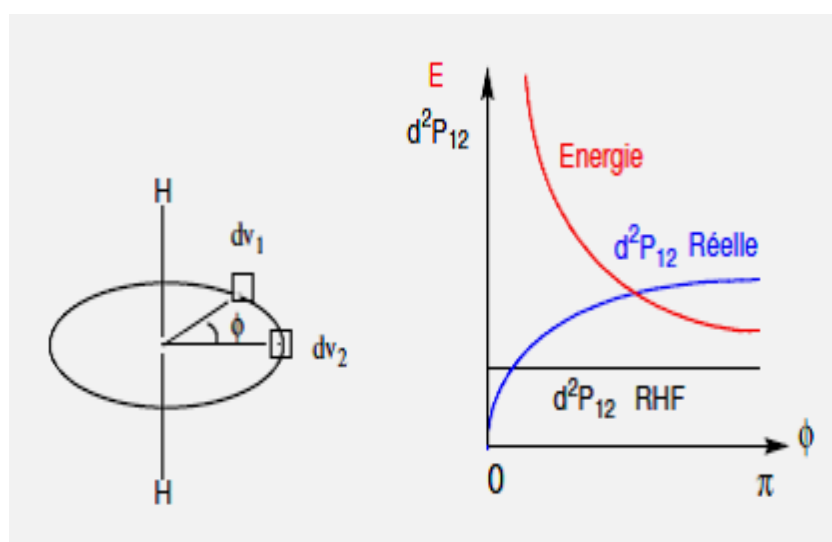


Figure 1: Probabilité de paire de deux électrons d' H_2 corrélés et non corrélés sur un cercle d'axe H-H en fonction de l'angle.

3. Quelques exemples de systèmes à électrons fortement corrélés :

Les systèmes à électrons fortement corrélés occupent une place très importante dans la physique de la matière condensée. Les systèmes de type Kondo, ou matériaux à électrons lourds ("Fermions lourds"), qui ont été découverts à la fin des années soixante-dix en sont un exemple. Cette classe de matériaux inclue aussi certains oxydes de métaux de transition à propriétés remarquables (tels que les manganites à effet d'ordre de charge). Dans cette section, nous donnons quelques exemples de matériaux fortement corrélés.

Les corrélations intra-atomiques sont plus fortes pour les électrons $4f$, pour la série des lanthanides. Aussi, dans les actinides ou les métaux de transition, les électrons de valence $4f$ sont les plus corrélés parce que leur fonction d'onde atomique est proche du noyau, et la tendance à délocaliser est très petit. En fait, dans les composés de terres rares intermétalliques, seuls les électrons f dans les ions Ce ou Yb montrent un degré notable d'itinérance. Les électrons $4f$ sont localisés dans la plupart des cas et très corrélés, alors que les électrons $5f$ sont plus délocalisés mais encore plus corrélés.

3.1. Métaux de transition :

Dans les métaux de transition $3d$, les orbitales $4s$ ont une énergie inférieure à celle du $3d$ et sont donc Rempli d'abord. Les orbitales $4s$ s'étendent beaucoup plus loin du noyau, et se chevauchent donc fortement. Cela maintient les atomes suffisamment éloignés de sorte que les orbitales d ont un petit chevauchement direct. Néanmoins, les orbitales d s'étendent beaucoup plus loin du noyau que du cœur "Core" (correspondant à des couches profondes en énergie au-dessous du Fermi niveau). En conséquence, tout au long de la série $3d$ de métaux de transition (et plus encore dans la série $4d$), les électrons d ont un caractère itinérant, ce qui donne lieu à des bandes de quasi-particules. Ce cas est déjà clair à partir d'une propriété très fondamentale du matériel, à savoir comment le volume d'unité-cellule d'équilibre dépend de l'élément lorsque l'on se déplace le long de la Série $3d$ (**Figure 2**). Le volume de la cellule unitaire à une caractéristique très approximativement parabolique de dépendance. Un modèle simple d'une bande étroite étant progressivement rempli, introduit long Par Friedel ^[12] explique cette dépendance parabolique ^[13, 14]. Car les états du bas de la bande sont liés comme les états au sommet de la bande; la bande est anti-collage comme, l'énergie de liaison est maximale (et donc le volume d'équilibre est minimal) pour une couche à moitié remplie. Au lieu de cela, si les électrons d étaient localisés, on s'attendrait à une faible contribution à l'énergie cohérente du solide, et le volume d'équilibre ne devrait pas varier considérablement le long de la série.

3.2. Les électrons f : terres rares, actinides et leurs composés

Un caractère distinctif de la physique des métaux des terres rares (Lanthanides) est que les électrons $4f$ ont tendance à être localisés (à pression ambiante). En conséquence, les électrons f contribuent peu à l'énergie cohérente du solide, et le volume de la cellule unitaire dépend très faiblement du remplissage de la couche $4f$ (**Figure 2**). Les orbitales forment des bandes qui traversent le niveau de Fermi, d'où le caractère métallique des lanthanides. Lorsqu'on applique une pression, les électrons f deviennent de plus en plus itinérants. En fait,

à certaines pressions critiques, certains métaux des terres rares (comme Ce et Pr) subissent une transition nette de premier ordre qui s'accompagne d'une baisse de volume d'équilibre de la cellule unitaire ^[15].

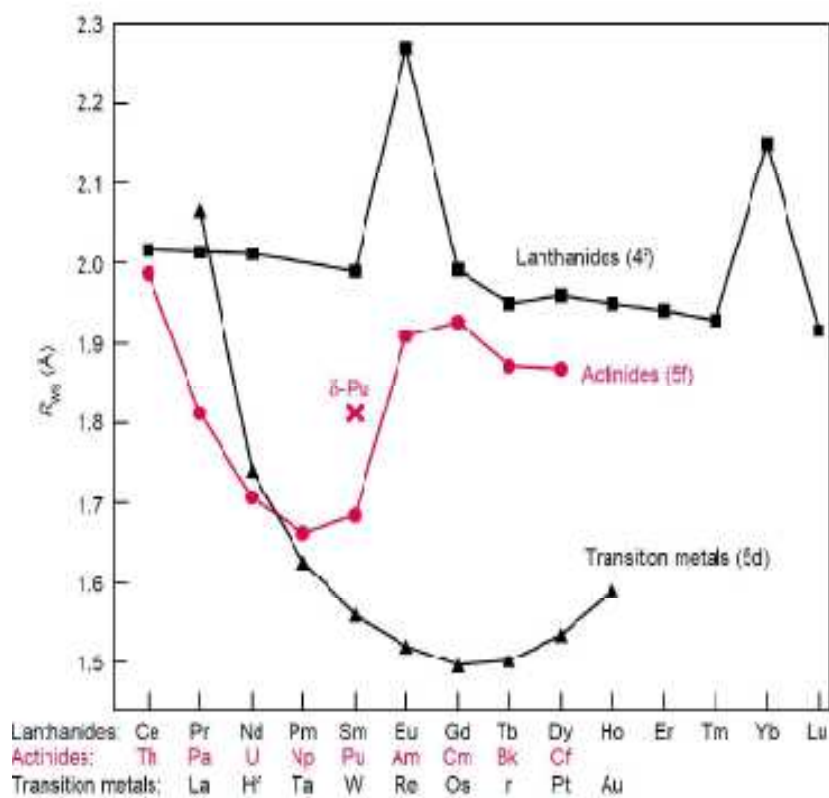


Figure 2. Volumes d'équilibre expérimentaux de la série des éléments 5d, de la série des terres rares et de la série des actinides.

Les éléments d'actinides et leurs composés, font l'objet d'un nombre important de travaux. Cela tient essentiellement au fait qu'ils contiennent des électrons $5f$ qui passent d'un caractère itinérant à fortement localisé le long de la série des actinides [16, 17, 18, 19]. Certains oxydes d'actinides, sont considéré comme des isolants de Mott dans lesquels les électrons occupant les orbitales $5f$ sont fortement localisés sur les sites actinides [20, 21]. Paradoxalement, dans les métaux purs associés, ces mêmes électrons $5f$ possèdent un caractère plus itinérant et participent à la liaison chimique. Il ya une grande localisation des électrons f dans les métaux purs intervenant pour les actinides plus lourds, comme Pu qui se trouve à la frontière entre ces deux comportements. Nous pouvons donc nous attendre à ce que les oxydes d'actinides lourds présentent encore plus de localisation [20].

4. Influence des atomes voisins : effet du champ cristallin

Dans un solide, les orbitales des électrons localisés d'un atome magnétique sont plus ou moins perturbées par le champ électrique créé par les charges de l'environnement local. La conséquence de ce champ, dit cristallin, est que les électrons responsables du magnétisme ne peuvent plus occuper indifféremment n'importe quelles orbitales $3d$ ($4f$) comme dans le cas de l'ion libre. Cette interaction électrostatique peut avoir un effet sur l'aimantation résultante d'un matériau magnétique. Celle-ci peut s'orienter préférentiellement selon certaines directions cristallographiques, c'est ce qu'on appelle l'anisotropie magnéto cristalline. Le champ cristallin favorise certaines directions des moments magnétiques, mais joue aussi sur l'amplitude même du moment magnétique.

L'importance du champ cristallin par rapport aux autres interactions est différente selon que l'on s'intéresse à des éléments $3d$ ou $4f$. Le schéma de la **Figure 3** montre (dans les deux cas) les ordres de grandeur des énergies agissant sur ces deux types d'éléments magnétiques. Nous pouvons remarquer que l'interaction due au champ cristallin est beaucoup plus faible pour les éléments $4f$ que pour ceux à $3d$. Ceci vient du fait que la couche $4f$ est beaucoup plus écrantée par les couches externes.

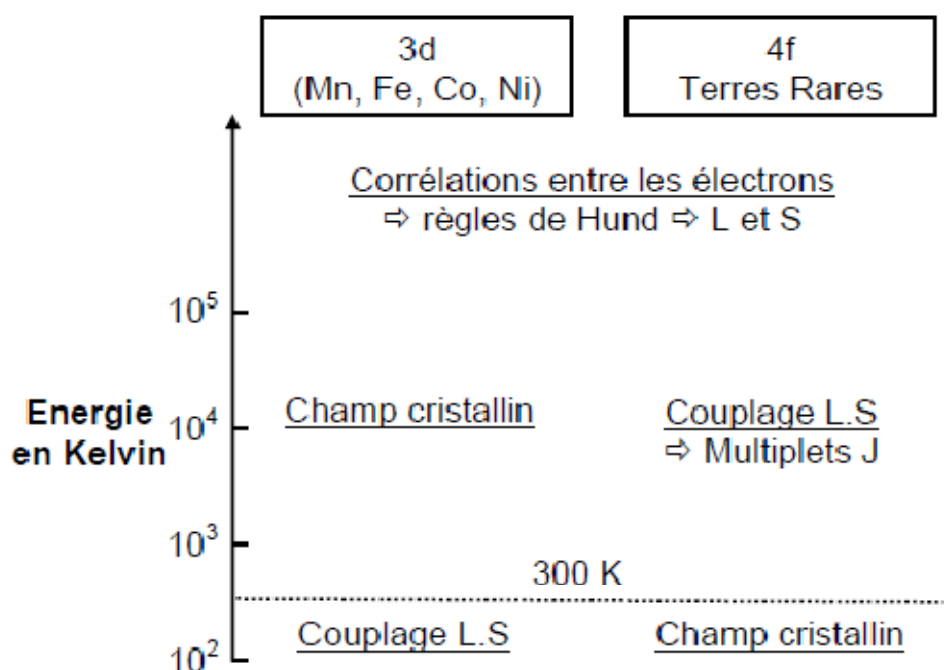


Figure 3 : Ordre de grandeur des différentes interactions agissant sur les atomes 3d et 4f dans la matière.

Ainsi dans le cas des éléments 3d, le couplage spin-orbite est une perturbation devant le champ cristallin, tandis que dans le cas des éléments f, le champ cristallin est une perturbation agissant sur chaque multiplet J dont la dégénérescence est alors levée. Pour les ions 3d, J n'est pas le bon nombre quantique, tout se passe comme si le moment magnétique orbital était quasiment nul et que seul le moment de spin participait aux propriétés magnétiques.

Références

- [1]. K. Andres, J. E. Graebner, and H. R. Ott, Phys. Rev. Lett **35**, 1779 (1975).
- [2]. F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Liecke, D. Meschede, W. Franz, and H. Schafer, Phys. Rev. Lett. **43**, 1892 (1979).
- [3]. H. R. Ott, H. Rudigier, Z. Fisk, and J. L. Smith, Phys. Rev. Lett. **50**, 1595 (1983).
- [4]. G. R. Stewart, Z. Fisk, J. O. Willis, and J. L. Smith, Phys. Rev. Lett. **52**, 679 (1984).
- [5]. J. G. Bednorz and K. A. Müller, Z. Phys. B **64**, 189 (1986).
- [6]. N. F. Mott, Metal-Insulator Transition (Taylor and Francis, London, 1990), 2nd ed.
- [7]. J. Hubbard, Proc. R. Soc. London A **276**, 238 (1963).
- [8]. E. J. W. Verwey and P. W. Haayman, Physica **8**, 979 (1941).
- [9]. E. Wigner, Phys. Rev. **46**, 1002 (1934).
- [10]. W. Heitler and F. London, Z. Phys. **44**, 455 (1927).
- [11]. E. Hückel, Z. Phys. **70**, 204 (1931).
- [12]. Friedel, J., The physics of metals, Cambridge University Press, New York, , pp. 494-525. (1969).
- [13]. McMahan, A. K., Huscroft, C., Scalettar, R. T., and Pollock, E. L., J. Comput.-Aided Mater. Des., **5**, 131 (1998).
- [14]. Wills, J., and Eriksson, O., Los Alamos Science, **26**, 128 (2000).
- [15]. McMahan, A. K., Huscroft, C., Scalettar, R. T., and Pollock, E. L., J. Comput.-Aided Mater. Des., **5**, 131 (1998).
- [16]. M.S.S. Brooks, B. Johansson, and H.L. Skriver. Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides, volume **1**, pages 153-269. eds A.J. Freeman & G.H. Lander, North-Holland, New York, (1984).
- [17]. J.M. Haschke, T.H. Allen, and L.A. Morales. Surface and Corrosion Chemistry of Plutonium, Los Alamos Science, volume **26**. Edited by N.G. Cooper, (2000).
- [18]. G.H. Lander. Science, **301**, 1057 (2003).
- [19]. H.L. Skriver, O.K. Andersen, and B. Johansson. Phys. Rev. Lett., **41**, 42 (1978)
- [20]. I.D. Prodan, G.E. Scuseria, and R.L. Martin. Phys. Rev. B, **76**, 033101 (2007).
- [21]. A.J. Arko, D.D. Koelling, A.M. Boring, W.P. Ellis, and L.E. Cox. J. Less-Common Met., **122**, 95 (1986).

Chapitre III

Résultats et Discussions

1. Détail de calcul

Tout au long de ce travail, les calculs ont été réalisés en utilisant le code Wien2k ^[1], qui est une implémentation de la méthode FP-(L)APW+*lo* dans le cadre de la DFT ^[2].

Le potentiel d'échange et de corrélation est traité avec l'approximation du gradient généralisé GGA ^[3]. Comme il a été mentionné au début, il est nécessaire d'aller au-delà de la DFT pour traiter correctement les fortes corrélations électroniques présentes dans les systèmes à base d'actinides. C'est dans cette optique que ce travail a été complété par le formalisme d'Hubbard via l'approximation GGA+*U* ^[4], pour traiter la forte répulsion coulombienne entre les électrons localisés 5*f* des éléments actinides (*An*). Signalons que dans ce travail le couplage spin-orbite (SOC) est pris en compte.

Dans la méthode (FP-LAPW+*lo*), la cellule unitaire est divisée en deux régions : les sphères ne devant pas se chevaucher, sont centrées sur chaque atome (sphères Muffin-tin) de rayon R_{MT} , et la région interstitielle.

La première étape dans ce genre de calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul. Les rayons Muffin-Tin (R_{MT}) sont donnés en unités atomiques (*u.a.*). Les valeurs de R_{mt}^{min} que nous avons utilisé représentent un bon choix pour notre calcul, ce choix est basé sur deux critères :

- 1- Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-Tin).
- 2- Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-Tin).

Le paramètre de coupure $RK_{max} = R_{mt}^{min} * K_{max}$, R_{mt}^{min} est le plus petit rayon de la sphère MT et K_{max} étant la norme de plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonction propres. G_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charge. k est le nombre de points considérés dans la zone irréductible de Brillouin (ZIB).

Nous avons effectués des tests de convergence de l'énergie totale E_{tot} de la série des dioxydes d'actinides en fonction des paramètres de coupure $R_{mt}^{min} * K_{max}$, et en fonction du nombre de points k dans la ZIB. L'ensemble des paramètres utilisés pour nos calculs effectués est rassemblé dans le **Tableau 1**.

Tableau 1 : Choix des différents paramètres inclus dans le calcul pour la série des dioxydes d'actinides.

RMT	An 2.35
	O 1.75
$R_{mt} * K_{max}$	8
K-points	47
Etats de valence	An : $6s^2 7s^2 6p^6 6d^2 5f^n$; $0 \leq n \leq 14$ O : $2s^2 2p^4$

La densité d'état de cette série est calculée par la méthode du tétraèdre ^[5], qui nécessite un grand nombre de points dans la zone de Brillouin (ZB). Dans notre calcul on a utilisé 1000 *k*-points dans la première ZB correspondant à 47 points spéciaux dans la ZIB.

2. Structure cristallographique des dioxydes d'actinides

La première étape importante dans un calcul *ab-initio* est la détermination des propriétés structurales d'un matériau à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, élastiques, magnétiques, optiques, ...).

Dans les conditions normales de température et de pression, les dioxydes d'actinides cristallisent dans la structure fluorite **CaF₂** qui appartient au groupe d'espace **Fm-3m** avec trois atomes par maille primitive cubique à faces centrées (fcc); un atome d'actinide (*An*) et deux atomes d'oxygène sont situés au niveau de positions (0, 0, 0) et (1/4, 1/4, 1/4), respectivement. Le réseau est décrit de la manière suivante : Les atomes d'actinides forment un réseau fcc dans lequel les atomes d'oxygène occupent les sites tétraédriques. Les sites octaédriques situés au centre du cube et sur le milieu des arêtes sont inoccupés (**Figure 1**).

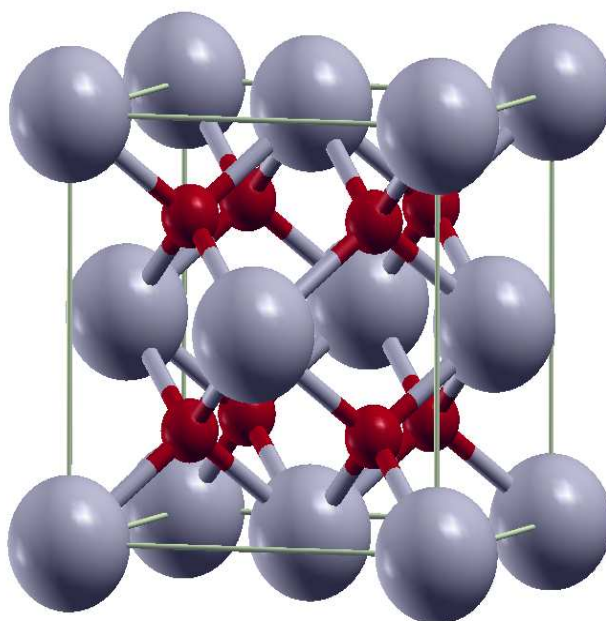


Figure 1 : Représentation de la structure cristalline des dioxydes d'actinides. Les sphères grises représentent les atomes d'actinides et les sphères rouges ceux d'oxygène.

3. Stabilité magnétique

Au cours de ce travail, nous avons considéré les trois états magnétiques qui suivent, Non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM), pour prédire la structure électronique correcte de cette série de composés. Pour la configuration antiferromagnétique, les ordres de spin sont alignés ferromagnétiquement dans les plans et forment un ordre antiferromagnétique entre les plans adjacents d'atomes d'actinides le long de la direction c (**Figure 2**). Signalons que la phase non magnétique est également examinée et prise comme référence.

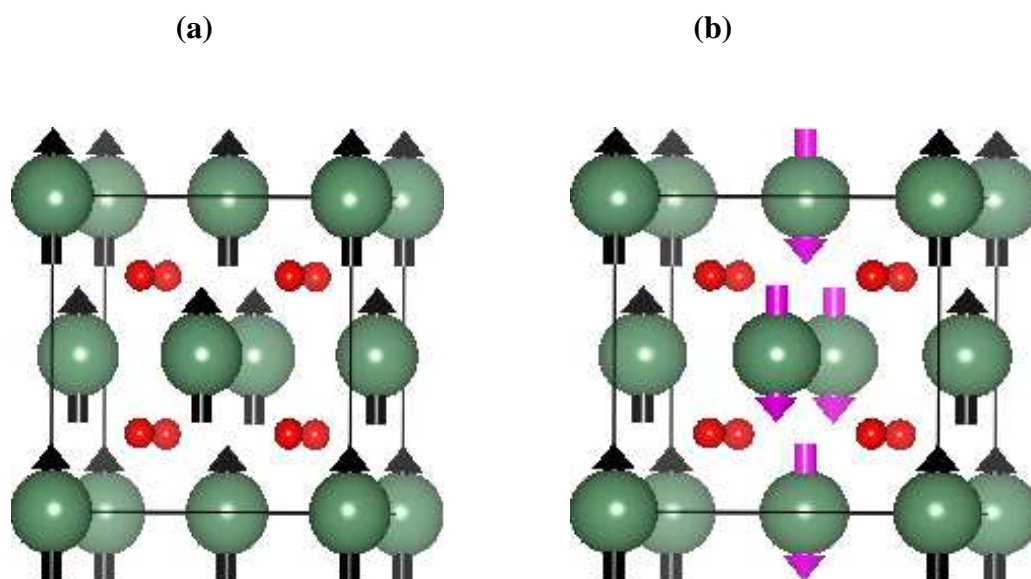


Figure 2 : Représentations schématiques de l'arrangement de spin de l'élément Actinide An dans les états : (a) FM, (b) AFM du composé AnO_2 .

Tout en long de cette étude, nous avons optimisé les paramètres de réseau dans les trois configurations pour chaque valeur du potentiel d'Hubbard (U) variant de 0 à 10 eV en utilisant l'approche GGA+ U . Les énergies totales d'équilibre en fonction de l'interaction coulombienne effective U_{eff} pour les trois configurations NM, FM et AFM, déterminées par la GGA+ U , avec et sans SOC, sont représentées dans la **Figure 2**. Le critère de minimum d'énergie d'équilibre des trois phases nous a permis à la fois d'étudier la stabilité magnétique et de monter l'effet du potentiel coulombien sur la structure magnétique de ces systèmes, ainsi que l'effet du SOC sur les dioxydes d'actinides.

Les calculs montrent que les composés AnO_2 ($An=Ac, Th, Lr$) favorisent l'état NM, où les énergies fondamentales des trois phases pour différentes valeurs de U utilisées sont identiques (La superposition des énergies d'équilibre montrée sur la **Figure 2**). On remarque que l'approximation GGA est suffisante pour traduire l'état correct de ces matériaux non-magnétiques puisque l'introduction du potentiel d'Hubbard dans les calculs GGA+ U converge presque vers les mêmes résultats. Nous remarquons aussi que le SOC n'a presque aucun effet sur ces trois composés, même en augmentant le paramètre d'Hubbard.

Afin d'obtenir des résultats précis pour ce type de systèmes incluant les électrons $5f$ (qui sont à l'origine de la forte corrélation), le formalisme de l'approximation du gradient généralisé plus potentiel d'Hubbard GGA+ U ($U=2, 4, 6, 8, 10$) a été utilisé (**Figure 3**). Nos

résultats montrent aussi que la GGA dans certains dioxydes donne de fausses précisions de stabilité magnétique tandis que la GGA+ U peut effectivement corriger cette défaillance. Nous constatons que les deux composés PuO_2 et UO_2 sont prédits comme des matériaux NM avec la GGA, alors qu'expérimentalement ils sont stables dans la phase AFM.

En se basant sur les données expérimentales de la stabilité de phase magnétique et des paramètres du réseau, on peut juger que la valeur $U = 4$ eV prédit de meilleurs résultats. Ainsi, les ordres de spin des composés AnO_2 ($\text{An}=\text{U, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md}$) préfèrent la configuration anti-ferromagnétique, tandis que pour les éléments Pa, Np, Pu, Am, No dans les matériaux AnO_2 adoptent l'ordre ferromagnétique. En tenant compte du couplage spin orbite via l'approche GGA+ U , les composés AnO_2 ($\text{An} = \text{Np, Pu et Am}$) sont devenus anti-ferromagnétiques. Il s'avère que nos prédictions sont en accord remarquable avec les observations expérimentales et les travaux théoriques disponibles [6, 7, 8, 9, 10]. Il semble donc que l'effet du couplage spin orbite est important dans les oxydes d'actinides, tout du moins pour les propriétés que nous avons explorées.

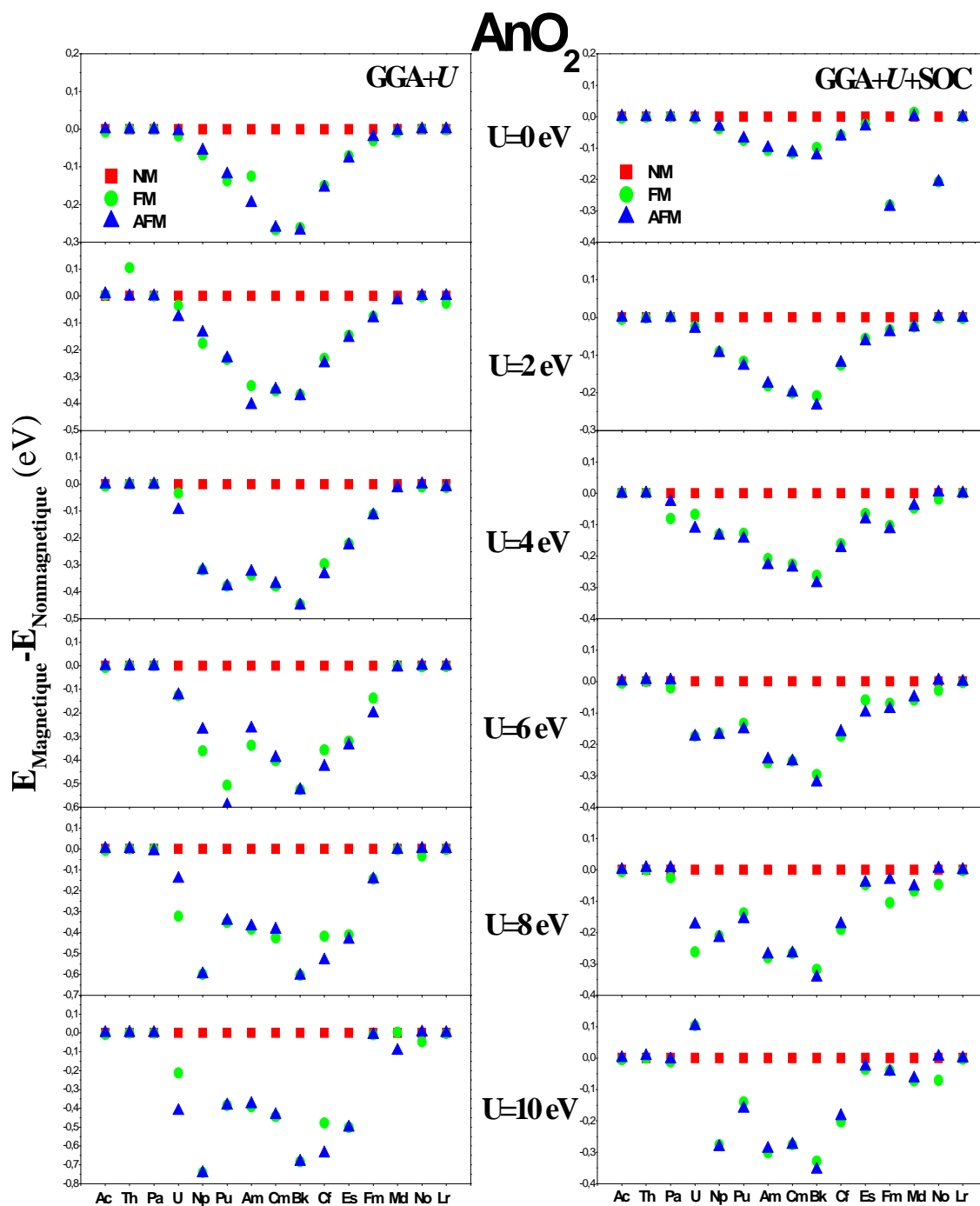


Figure 3 : Stabilité magnétique en fonction de l'interaction coulombienne effective des dioxydes d'actinides AnO_2 en utilisant l'approche GGA+U, avec et sans couplage spin-orbite. L'état non magnétique est pris comme référence.

4. Propriétés structurales d'équilibre

La compréhension profonde de la structure électronique des dioxydes d'actinides exige l'étude et la connaissance parfaite du milieu physique qui est le siège du déplacement des porteurs de charge, en d'autres termes, connaître la façon sous laquelle les atomes sont placés et disposés. A ce moment, la connaissance des propriétés structurales des matériaux est d'une importance capitale pour les calculs afin de prédire et comprendre ces systèmes de point de vue microscopique.

Un calcul self-consistent de l'énergie totale est effectué pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau, pris au voisinage de la valeur expérimentale, en utilisant le code Wien2k [1]. Les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation d'état de Murnaghan [11] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0)$$

Avec :

- ✓ E_0 et V_0 étant l'énergie et le volume à l'équilibre de la maille élémentaire.
- ✓ B et B' sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression.

La constante du réseau a correspondante à l'état fondamental est déduite à partir du minimum de la courbe E_{totale} .

Le module de compressibilité B est déterminé par

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

Les valeurs des paramètres de maille que nous prédisons sont reportées dans le **Tableau 2**, pour les trois états magnétiques, comparées à d'autres résultats théoriques et expérimentaux. Les quantités considérées ici sont le paramètre de maille d'équilibre de la maille fluorine en utilisant la GGA+ U , le paramètre de réseau a_0 , et les modules de compressibilités B_0 et leurs premières dérivées B' . Ces grandeurs sont extraites d'un ajustement des courbes énergie-volume calculées à T=0K, par l'équation d'état de Murnaghan.

La méthode $GGA+U$, qui permet d'affaiblir la localisation des électrons $5f$ sur les atomes d'actinides, les empêchant ainsi de participer à la liaison chimique et par conséquent corrige en grande partie les déficiences de la GGA. On remarque également que les résultats obtenus par la $GGA+U$ (pour $U = 4$ eV) sont très comparables aux valeurs expérimentales, ce qui nous a permis d'utiliser uniquement cette valeur pour reproduire la structure électronique des dioxydes d'actinides.

Tableau 2 : Paramètres de maille, modules de compressibilités et leurs premières dérivées des dioxydes d'actinides (AnO_2) pour différents états magnétiques calculés par la GGA+ U et comparés avec d'autres résultats théorique et expérimentaux.

		GGA			U=2			U=4			U=6			U=8			U=10			comparaison
		FM	NM	AFM	FM	NM	AFM	FM	NM	AFM	FM	NM	AFM	FM	NM	AFM	FM	NM	AFM	
AcO ₂	a (Å)	5.97	5.96	5.97	6.00	5.96	6.08	6.00	5.98	6.08	6.00	5.99	6.09	6.02	6.00	6.08	6.03	6.01	6.09	
	B(GPa)	100.67	100.96	99.944	103.78	101.87	101.08	99.19	101.27	100.79	99.43	99.65	100.35	98.52	99.17	100.76	98.21	98.09	100.87	
	B'	3.919	4.254	4.519	4.134	3.666	3.9318	4.261	3.983	3.9531	4.041	4.117	4.0177	4.127	4.365	3.8877	4.152	4.487	3.7837	
ThO ₂	a (Å)	5.62	5.62	5.42	5.64	5.63	5.73	5.65	5.65	5.73	5.66	5.66	5.73	5.67	5.67	5.73	5.68	5.68	5.77	Expt 5.60 ¹² 5.595 ¹³ 5.671 ¹⁴
	B(GPa)	187.45	186.97	186.88	181.05	189.16	186.74	185.35	185.85	186.29	185.55	186.08	185.52	184.16	182.83	184.99	183.57	183.13	183.47	189 ²⁷ 225 ²⁸ 198 ²⁹
	B'	4.066	4.171	4.1774	4.489	3.934	4.1052	4.334	4.242	4.1179	4.045	4.154	4.1105	4.167	4.611	4.0615	4.012	4.273	4.1298	
PaO ₂	a (Å)	5.47	5.47	5.46	5.47	5.47	5.47	5.47	5.47	5.57	5.54	5.47	5.62	5.50	5.48	5.77	5.49	5.48	5.57	Expt 5.505 ²⁷ 5.544 ¹⁴
	B(GPa)	205.63	205.07	205.45	209.39	206.43	207.45	112.99	210.65	112.06	219.38	215.55	213.48	181.94	219.13	197.26	211.95	266.53	199.19	
	B'	4.492	4.58	4.5077	4.326	4.987	4.7284	4.472	4.947	4.5957	4.374	4.938	5.1835	4.663	5.693	4.7963	4.419	4.893	3.0637	
UO ₂	a (Å)	5.43	5.39	5.43	5.45	5.40	5.53	5.46	5.42	5.59	5.53	5.43	5.54	5.55	5.43	5.64	5.57	5.44	5.54	Expt 5.470 ²³ 5.457 ¹⁴
	B(GPa)	201.6	209.63	172.09	209.02	203.21	193.65	180.7	209.8	189.24	193.36	209.39	169.83	127.64	208.34	172.08	176.82	112.74	188.56	Expt 208.9 ³⁰ 220 ³¹
	B'	4.927	4.457	5.7275	4.349	4.472	3.9917	5.195	4.212	4.0748	4.446	4.383	5.4375	4.429	5.425	6.4011	4.822	3.993	4.0185	
NpO ₂	a (Å)	5.41	5.35	5.41	5.47	5.38	5.51	5.49	5.37	5.58	5.50	5.43	5.51	5.51	5.37	5.51	5.52	5.37	5.58	Expt 5.434 ²⁴ 5.460 ¹⁹ 5.430 ¹³
	B(GPa)	193.76	211.07	185.06	198.9	196.5	189.93	202.57	211.08	201.17	193.43	199.49	189.76	192.67	216.49	203.99	200.33	215.88	204.62	Expt 200 ²²
	B'	4.763	4.661	3.1999	4.39	4.759	4.7215	4.170	4.666	4.2388	4.414	4.358	4.1443	4.898	4.615	4.0280	4.121	4.908	3.7538	Expt 3.8 ³²
PuO ₂	a (Å)	5.42	5.32	5.50	5.44	5.38	5.50	5.44	5.33	5.50	5.45	5.33	5.56	5.46	5.46	5.60	5.47	5.50	5.57	Expt 5.398 ²⁵ 5.440 ³⁰ 5.396 ¹³
	B(GPa)	192.45	209.66	186.53	168.65	192.91	190.34	187.74	214.60	179.63	186.2	212.4	180.97	184.48	175.65	167.66	181.65	152.29	188.72	Exp 178 ³³ 208 ³⁴ 184 ³⁴
	B'	4.439	4.40	4.2959	4.598	4.103	3.2823	4.799	3.939	5.1605	5.129	4.623	4.7254	4.719	5.221	6.6891	4.875	4.838	4.7728	
AmO ₂	a (Å)	5.42	5.30	5.50	5.49	5.37	5.51	5.48	5.41	5.59	5.48	5.41	5.52	5.58	5.54	5.62	5.62	5.63	5.73	Expt 5.376 ²⁶ 5.420 ³⁰ 5.369 ²³
	B(GPa)	202.02	201.67	176.63	145.39	193.14	176.13	152.88	189.09	153.09	152.63	189.54	157.56	124.86	129.24	129.35	119.58	107.94	120.007	
	B'	4.413	4.744	4.1994	4.528	3.613	4.0298	4.779	4.257	5.0403	4.943	4.196	5.3511	4.447	4.243	3.9941	4.264	3.738	3.8875	
CmO ₂	a (Å)	5.45	5.28	5.55	5.42	5.37	5.55	5.54	5.38	5.55	5.58	5.39	5.66	5.62	5.39	5.82	5.64	5.40	5.77	5.357 ³⁵ 5.358 ³⁶
	B(GPa)	164.01	200.81	164.47	196.46	191.71	149.14	134.73	203.65	128.62	129.26	202.54	130.92	123.77	206.77	119.21	126.97	210.26	124.997	
	B'	4.525	4.533	4.5499	4.050	4.469	5.0487	3.413	4.264	4.9895	3.348	4.636	5.0868	4.338	4.699	4.4587	3.916	4.237	5.1652	
BkO ₂	a (Å)	5.42	5.28	5.53	5.40	5.32	5.53	5.41	5.34	5.52	5.41	5.34	5.53	5.41	5.34	5.53	5.41	5.35	5.53	5.332 ³⁶
	B(GPa)	184.40	203.67	185.16	167.92	182.67	194.54	201.40	190.62	198.62	203.59	192.45	203.74	212.43	197.63	208.97	214.51	201.49	212.531	
	B'	4.399	3.824	3.9619	4.937	4.755	3.5868	4.971	4.477	4.5458	5.078	5.155	4.4744	4.501	4.505	4.2435	4.534	4.438	4.1506	
CfO ₂	a (Å)	5.40	5.29	5.50	5.43	5.32	5.51	5.41	5.33	5.50	5.41	5.34	5.61	5.42	5.35	5.60	5.44	5.36	5.65	5.310 ³⁶
	B(GPa)	169.68	184.92	179.57	149.25	178.26	169.43	167.46	176.22	150.83	168.86	174.04	125.05	156.91	170.88	121.44	148.05	168.49	124.005	
	B'	4.525	4.024	3.3485	4.605	3.575	4.8078	5.316	4.765	5.0125	4.627	4.813	5.1190	5.108	4.743	4.2982	5.426	4.855	4.1506	
EsO ₂	a (Å)	5.39	5.31	5.49	5.41	5.32	5.55	5.47	5.34	5.49	5.50	5.37	5.63	5.53	5.39	5.70	5.55	5.42	5.69	5.290 ³⁶
	B(GPa)	154.22	178.99	162.59	146.69	168.54	166.041	134.04	162.58	164.74	128.14	148.85	131.63	125.26	137.38	129.61	128.56	128.35	130.67	
	B'	4.620	4.10	4.5889	4.175	4.592	4.8351	4.688	4.207	5.1251	4.601	5.238	3.7145	4.810	5.479	4.4973	4.117	5.388	5.4565	
FmO ₂	a (Å)	5.39	5.34	5.54	5.44	5.35	5.49	5.40	5.38	5.56	5.38	5.43	5.55	5.35	5.49	5.55	5.62	5.55	5.55	5.270 ³⁶
	B(GPa)	141.54	160.33	150.76	118.82	153.46	135.73	154.95	169.68	162.91	170.09	119.57	151.96	208.88	102.82	149.034	102.38	87.25	150.184	
	B'	4.905	4.904	3.6019	5.449	4.952	5.2937	5.124	5.099	5.3903	4.240	5.115	4.0967	3.943	5.138	5.3177	4.122	5.552	4.8184	
MdO ₂	a (Å)	5.42	5.39	5.53	5.52	5.40	5.53	5.48	5.42	5.60	5.54	5.44	5.60	5.61	5.46	5.73	5.67	5.47	5.63	
	B(GPa)	128.40	142.35	140.49	99.35	135.91	132.41	102.55	131.36	99.4924	92.67	128.32	109.13	79.37	134.22	75.852	69.25	136.73	139.42	
	B'	4.703	4.625	4.267	5.009	5.319	4.6491	5.538	4.784	5.7568	4.707	4.716	4.9701	4.612	4.284	3.9248	5.012	4.266	4.0173	
NoO ₂	a (Å)	5.46	5.46	5.57	5.46	5.48	5.57	5.53	5.51	5.57	5.56	5.53	5.57	5.49	5.57	5.57	5.48	5.60	5.67	
	B(GPa)	123.12	122.69	122.85	137.33	115.25	114.12	99.39	106.67	106.727	92.79	98.94	99.046	120.12	88.757	89.6922	134.42	80.36	81.253	
	B'	4.972	5.009	4.4839	4.441	4.989	5.1208	4.996	5.064	4.9979	4.377	4.944	4.8685	4.147	5.223	4.8393	4.531	5.167	4.8133	
LrO ₂	a (Å)	5.47	5.46	5.57	5.42	5.46	5.57	5.47	5.46	5.57	5.47	5.47	5.57	5.47	5.47	5.57	5.47	5.46	5.57	
	B(GPa)	140.05	143.99	144.21	183.23	142.84	142.79	140.50	144.95	142.85	141.0	141.91	142.79	141.00	142.56	142.479	141.08	142.11	141.47	
	B'	4.360	4.329	4.3920	4.583	4.492	4.5125	4.570	4.124	4.4553	4.145	4.332	4.3375	4.334	4.349	4.8393	4.339	4.367	4.4805	

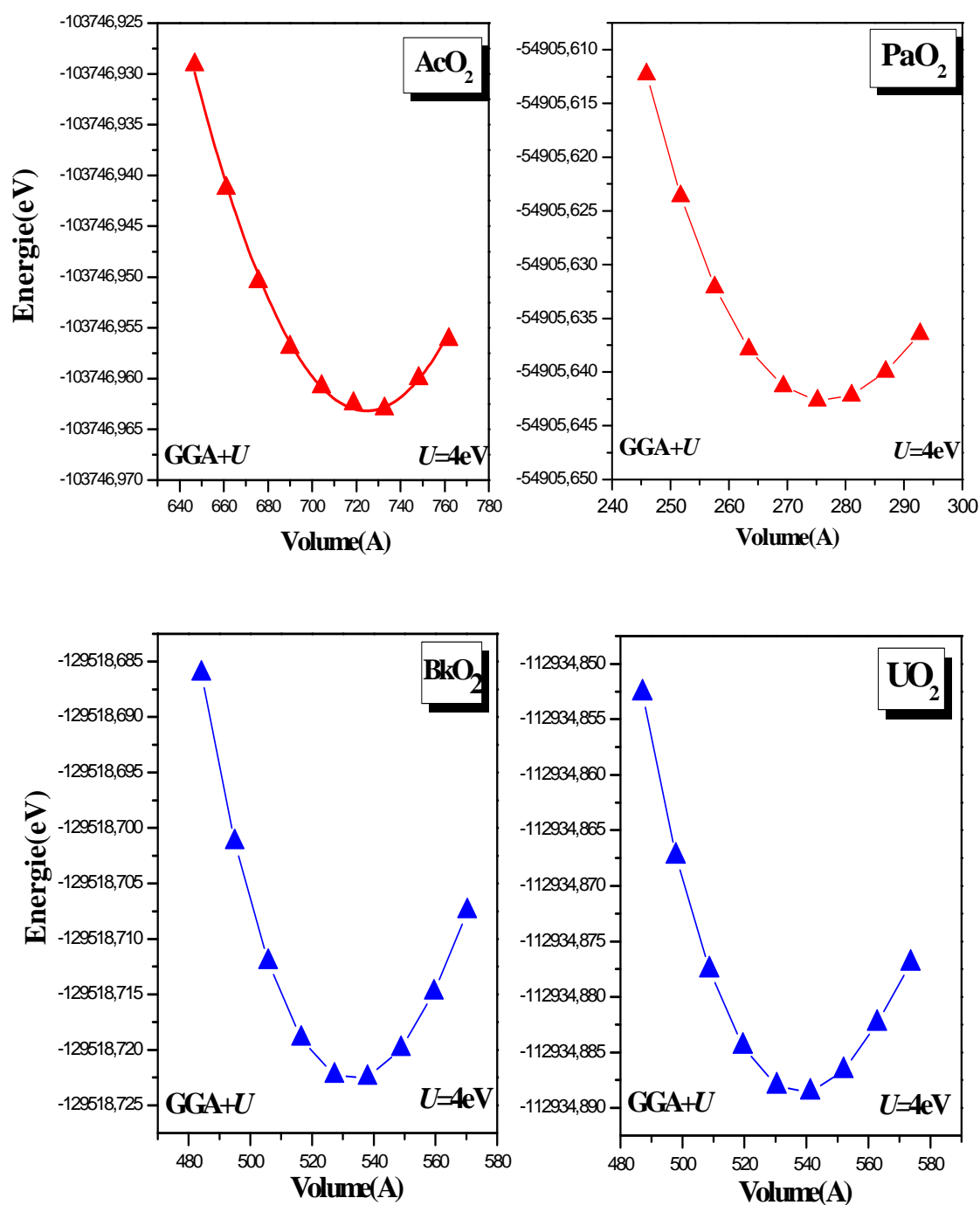


Figure 4 : Energie totale en fonction de volume du composé non-magnétique AcO₂ et du composé ferromagnétique PaO₂ et des composés antiferromagnétiques BkO₂ et UO₂ calculés par l'approche GGA+U pour $U = 4\text{eV}$.

Concernant les modules de compressibilités des dioxydes d'actinides, nos calculs présentent un accord satisfaisant, comparés avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux.

La **Figure 4** montre la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés non-magnétiques et ferromagnétiques AcO_2 et PaO_2 , respectivement, ainsi que pour les deux composés antiferromagnétique, BkO_2 et UO_2 , calculée par l'approche $\text{GGA}+U$ pour $U = 4\text{eV}$. Il est clair que les paramètres structuraux sont bien reproduits avec un traitement localisé des électrons f , nous trouvons des volumes d'équilibre en accord avec les valeurs expérimentales. Le principal effet de la correction d'Hubbard est d'empêcher la participation des électrons $5f$ à la liaison : les états $5f$ sont repoussés du niveau de Fermi (E_F) vers des énergies plus basses ou/et hautes. Donc, la $\text{GGA}+U$ présente des meilleurs résultats en comparant avec les données expérimentales.

5. Constantes élastiques

La détermination des constantes élastiques exige la connaissance de la courbure de l'énergie en fonction de la contrainte pour des déformations choisies de la cellule unitaire. Certaines de ces déformations changent le volume mais maintiennent la symétrie tétragonale, tandis que d'autres brisent cette symétrie. Nous devons considérer seulement des petites distorsions de réseau dans le but de rester dans le domaine élastique du cristal. Nous avons utilisé la relation standard déformation-contrainte pour déterminer les trois constantes élastiques comme une fonction de la pression. La méthode est basée sur la construction d'une série d'équations linéaires à partir des relations déformation-contrainte pour plusieurs déformations de la cellule unité.

Les constantes élastiques C_{ij} calculées avec la $\text{GGA}+U$ pour les composés AnO_2 à 0 GPa comparées avec d'autres calculs théoriques et expérimentaux sont rassemblées dans le **Tableau 3**. Il est connu que le module de compressibilité est inversement proportionnel à la longueur de liaison, et à la petite taille atomique d'oxygène. Les courtes longueurs de liaisons causent l'augmentation du module de compressibilité; par conséquent, la détermination des constantes élastiques est importante dans cette famille de matériaux.

Tableau 3 : Constantes élastiques (C_{ij}) et modules de compressibilité de la série de dioxydes d'actinides calculés par GGA+ U et comparés avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux.

		C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)
AcO₂		127.373	85.631	84.720	99.545
ThO₂	Exp ^[24]	344.797	108.806	76.076	187.470
	LDA+ U ^[25]	367.000	106	79	193
PaO₂		381.000	134	106	216
		393.972	111.462	88.770	205.632
UO₂	GGA+DMFT ^[26]	368.867	119.290	53.296	202.482
	Exp ^[26]	373.000	123.000	77.000	206.000
NpO₂		119.000	60.000	207.000	
	P/P GGA ^[27]	398.245	93.948	82.634	195.381
PuO₂	P/P LDA ^[27]	372.700	116.800	70.900	202.000
		415.000	148.700	79.300	237.000
PuO₂	GGA ^[28]	446.901	142.888	56.940	176.226
	LDA+ U ^[29]	386.600	136.500	71.900	220.000
	Exp. ^[28]	412.000	141.000	72.000	178.000
		
AmO₂		320.770	108.567	19.165	179.302
CmO₂		281.446	100.370	26.777	160.730
BkO₂		346.960	101.580	74.885	183.370
CfO₂		353.987	79.259	46.687	170.836
EsO₂		290.090	87.620	46.575	155.113
FmO₂		250.464	94.252	58.800	146.323
MdO₂		172.970	103.550	244.160	126.694
NoO₂		134.575	103.780	40.070	114.044
LrO₂		139.404	138.010	57.340	138.470

En général, toutes les propriétés calculées ont un rapport direct avec le caractère de la forte liaison chimique des atomes de la deuxième ligne du tableau périodique, dans notre cas, l'atome d'oxygène. Nous avons constaté que nos valeurs théoriques des constantes élastiques, en utilisant la GGA+ U , sont de même ordre de grandeur que celles obtenues expérimentalement et théoriquement.

La stabilité mécanique du cristal conduit aux conditions suivantes $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$. Les constantes élastiques illustrées dans le **Tableau 3** obéissent aux conditions de stabilité, en plus la constante C_{12} doit être plus petite que C_{11} .

6. Propriétés électroniques

Dans cette partie, on rappelle que les paramètres structuraux obtenus par optimisation géométrique (**Tableau 2**) sont utilisés dans les calculs tout-électrons. Dans ce qui suit, la GGA+ U ($U = 4\text{eV}$) avec et sans SOC, est utilisée pour traiter les effets d'échange-corrélation pour toute la série de dioxydes d'actinides dans leurs phases magnétiques déterminées. Nous allons montrer l'amélioration apportée par le formalisme de GGA+ U en décrivant les propriétés de la structure électronique des dioxydes d'actinides. Nous montrerons seulement la densité de charge de valence, la structure de bande, et la densité d'état de quelques composés, parce qu'ils sont très semblables à celles des autres matériaux avec quelques changements dans les niveaux d'énergie.

6.1. Densité de charge électronique

Dans le but de comprendre la nature de la liaison chimique des dioxydes d'actinides à l'état fondamental, nous avons porté à la **Figure 5** un tracé du contour de la densité de charge de valence du composé antiferromagnétique NpO_2 dans le plan (110) pour les deux directions de spin : haut et bas en utilisant $U = 4\text{eV}$ dans le formalisme GGA+ U +SOC.

La densité de charge autour des atomes Np et O présente des distributions presque sphériques avec une légère déformation vers la direction des atomes plus proches voisins. En outre, la densité de charge autour des ions Np^{+4} et O^{-2} est élevée, alors qu'il n'y a presque pas de charges de valence dans la région interstitielle octaédrique.

L'ionicité de la liaison Np-O peut être attribuée au transfert de charge des états de Np vers ceux d'O $2p$, tandis que la covalence de la liaison Np-O est associée à l'hybridation des états O- $2s$ et Np- $6p$. Dans l'ensemble, la liaison Np-O peut être décrite comme un mélange de liaisons covalentes et ioniques.

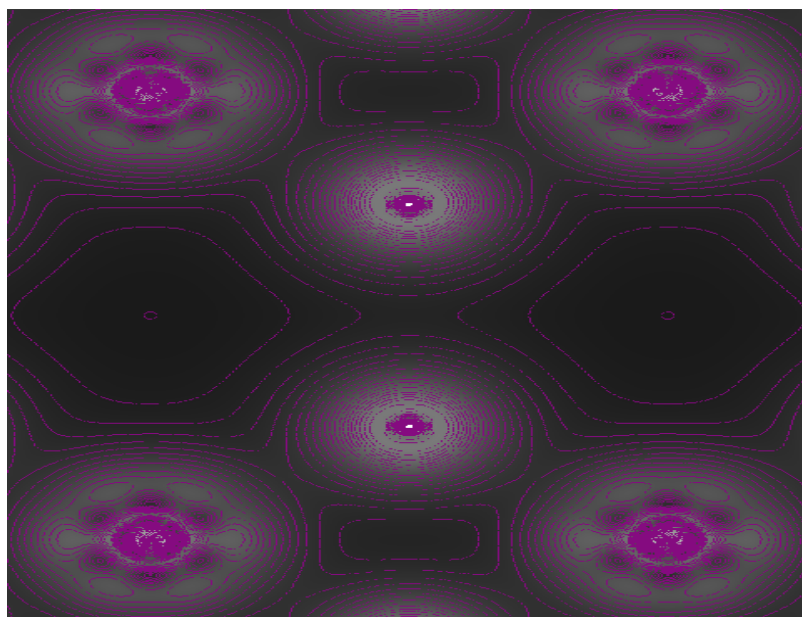


Figure 5 : Densité de charge de valence du composé antiferromagnétique NpO_2 dans le plan (110) calculée dans le formalisme $\text{GGA}+U+\text{SOC}$ avec $U = 4\text{eV}$.

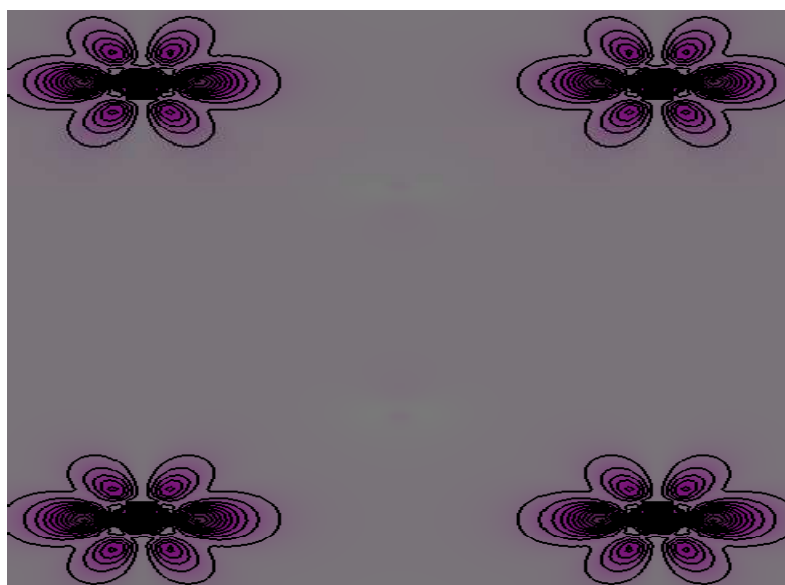


Figure 6 : Densité de spin du composé antiferromagnétique NpO_2 dans le plan (110) calculée dans le formalisme $\text{GGA}+U+\text{SOC}$ avec $U = 4\text{eV}$.

La **Figure 6** montre la densité de spin (DS) dans le plan de symétrie contenant des atomes d'actinides et d'oxygène. La DS d'oxygène dans le voisinage de la DS des atomes Np est parfois de signe opposée. A partir de cette figure, il devient clair pourquoi les moments magnétiques d'oxygène sont petits et parfois négatifs (**Tableau 3**). Ils résultent de la combinaison des DS positives et négatives des orbitales $2p$ sur chaque atome d'oxygène. Il est également lisible que l'origine du magnétisme provient de l'élément actinide, puisque la DS présente un moment magnétique de spin principalement due aux orbitales $5f$. Les règles de Hund exigent à la fois le spin S et le moment angulaire orbital L à maximiser pour les orbitales atomiques $5f$ tant qu'elles suivent le principe d'exclusion. Il s'est avéré, cependant, que les moments magnétiques de ces composés sont en bons accord avec les valeurs expérimentales disponibles.

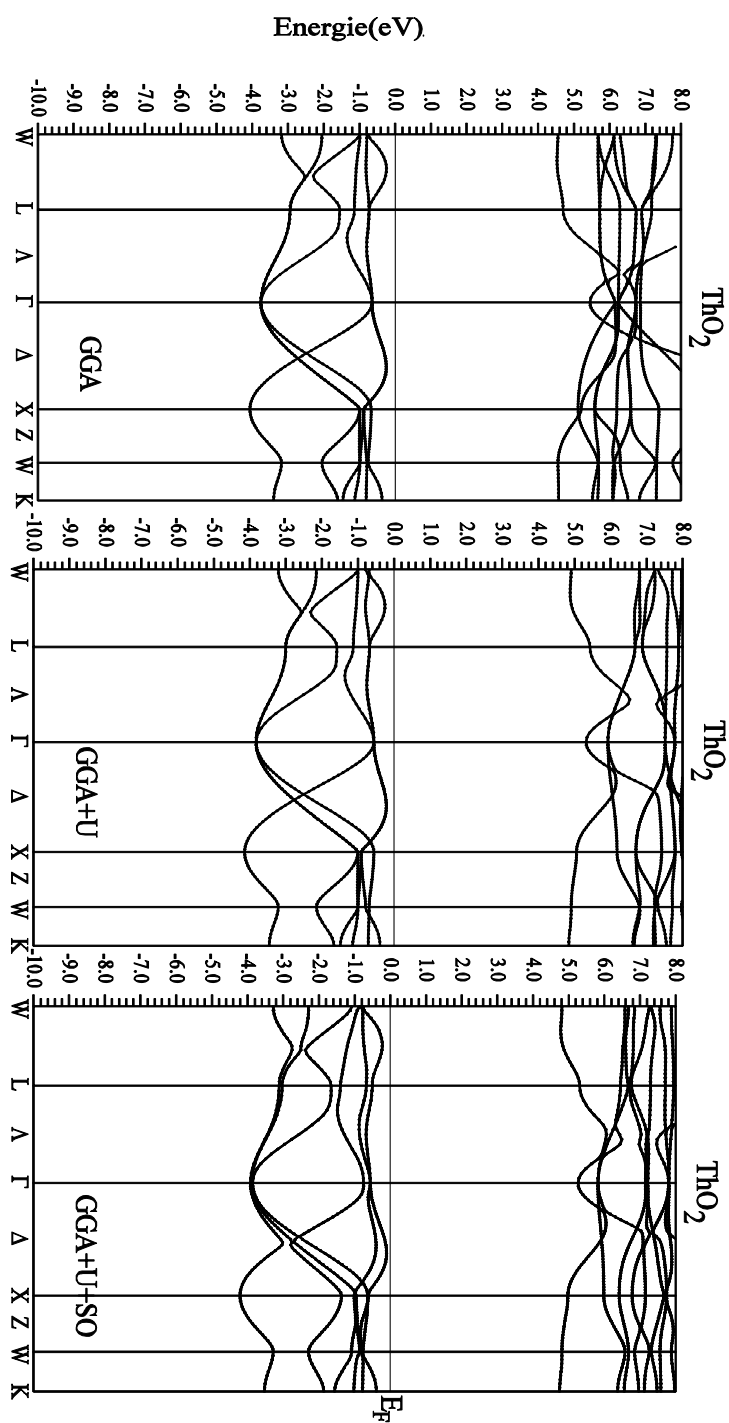
6.2. Structures de bandes électroniques et densités d'états totales et partielles

Dans une première étape et pour comprendre les propriétés électroniques et magnétiques des composés AnO_2 , des calculs de la structure électronique ont été réalisés. Nous rappelons que les présents calculs ont été effectués en utilisant la DFT+ U . Comme déjà mentionné, beaucoup de questions se posent sur la nature et le rôle des corrélations électroniques dans ces matériaux en décrivant le magnétisme du métal d'actinide.

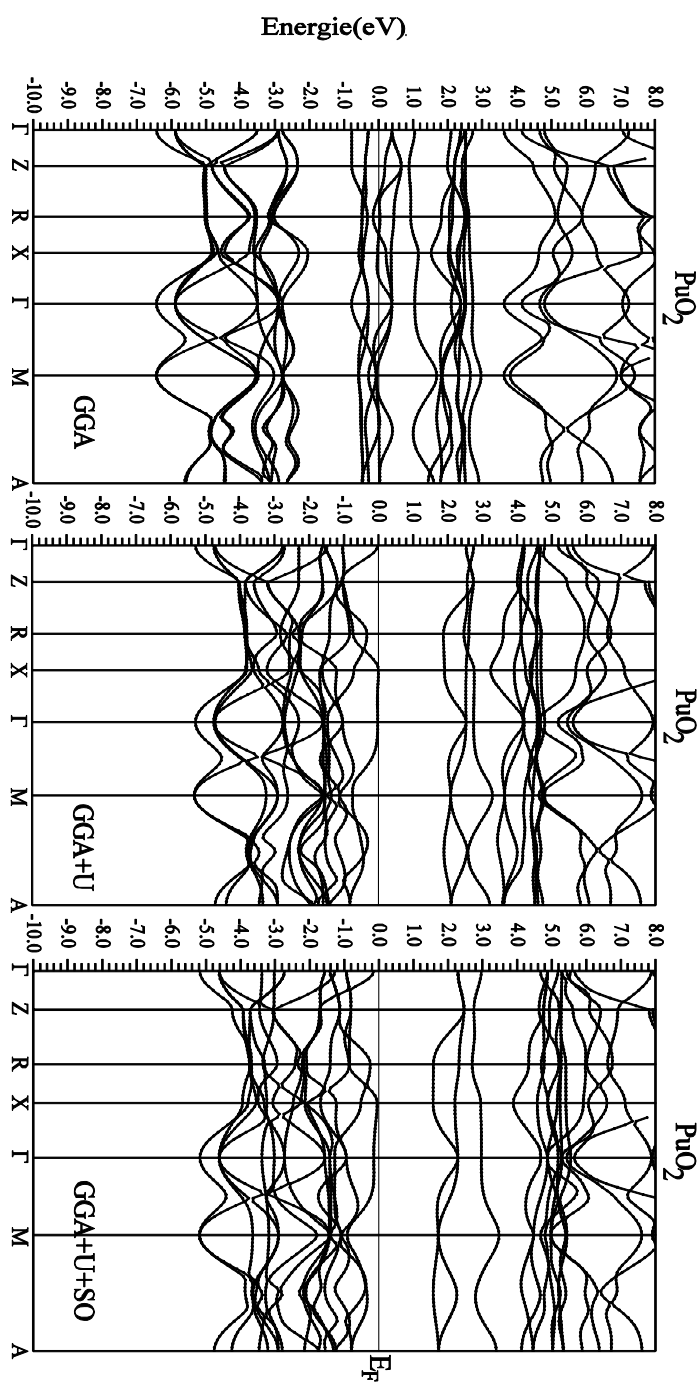
Nous avons présenté uniquement les structures de bandes du composé non magnétique ThO_2 et celles des composés Ferromagnétiques NoO_2 , et les composés antiferromagnétiques CmO_2 , et NpO_2 , représentant tous les cas possibles de remplissage des orbitales $5f$: presque vide, à moitié remplies et presque remplies.

La **Figure 7** présente les structures de bandes le long des points de haute symétrie dans la première ZB des composés ThO_2 , NpO_2 , CmO_2 , et NoO_2 avec l'approche GGA+ U ($U = 4eV$) avec et sans SOC et suivant les deux directions de spin.

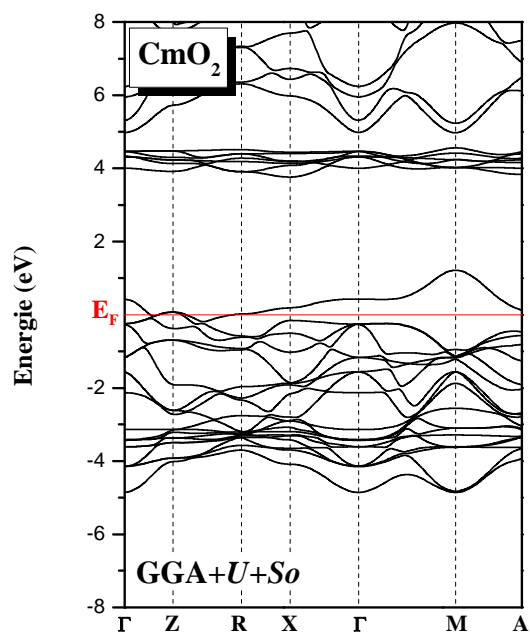
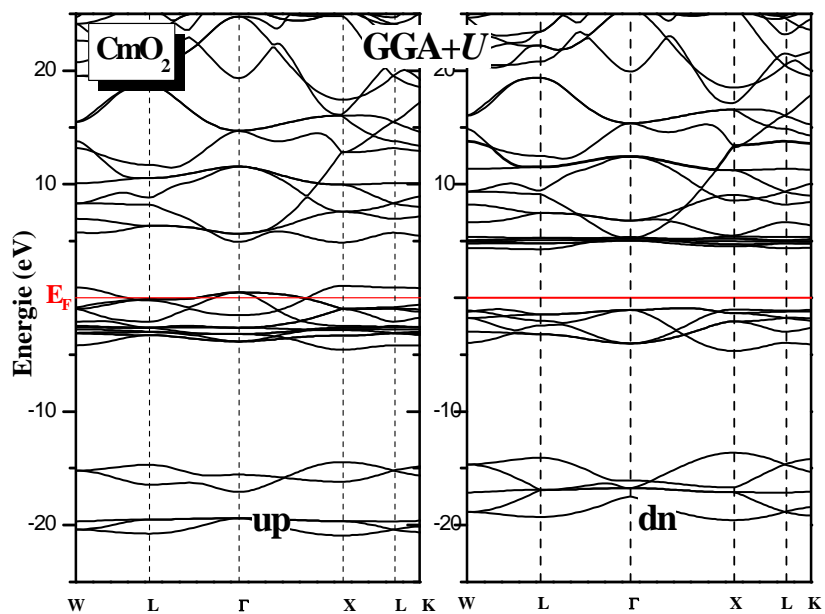
Les structures de bandes de ces matériaux déterminées par la GGA+ U ($U = 4eV$) pourraient être divisées en trois régions séparées par un gap. Pour plus de précision, nous discuterons le caractère de chaque région en détail dans ce qui suit à travers les densités d'états partielles.



Figures 7: Structures de bandes électroniques du composé ThO₂ calculées avec la GGA, GGA+U et GGA+U+SO pour U=4eV.



Figures 8: Structures de bandes électroniques du composé PuO_2 calculées avec la GGA, GGA+U et la GGA+U+SO pour $U=4\text{eV}$.



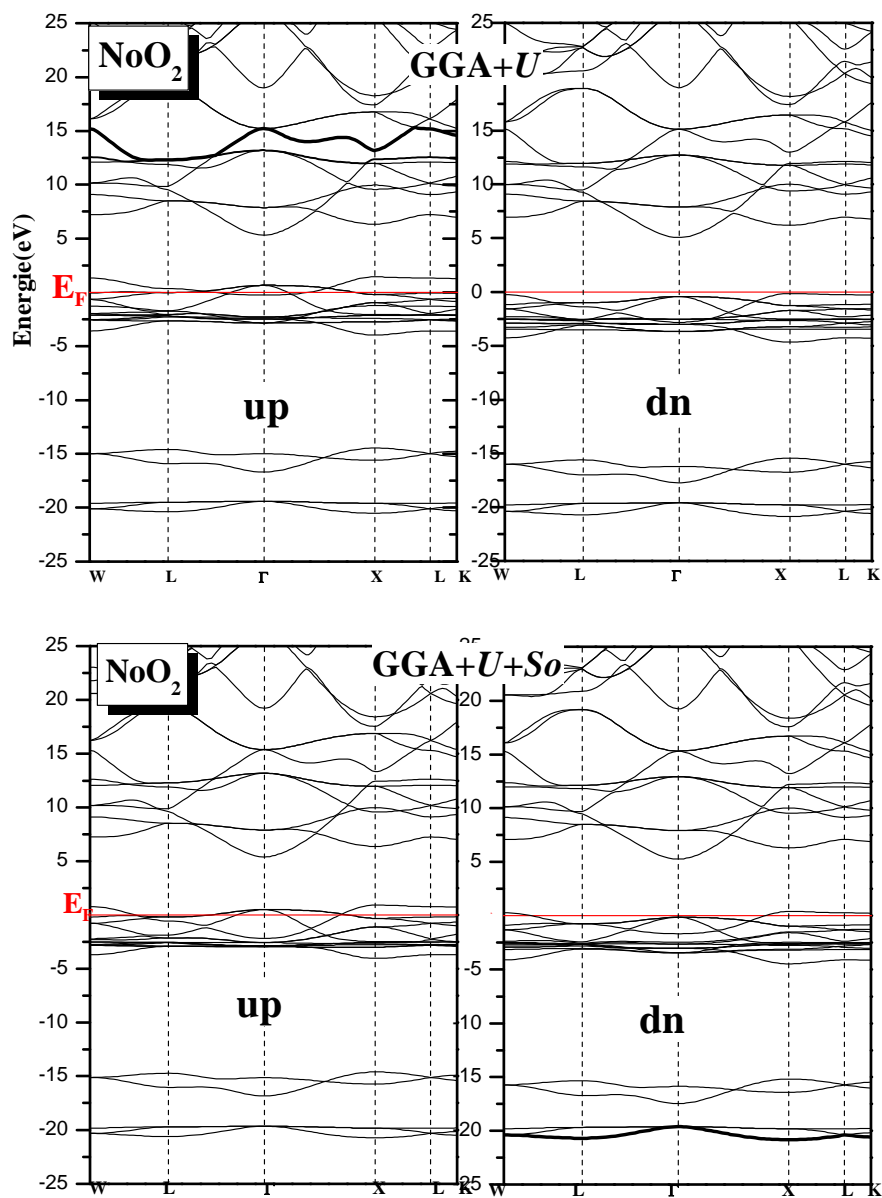
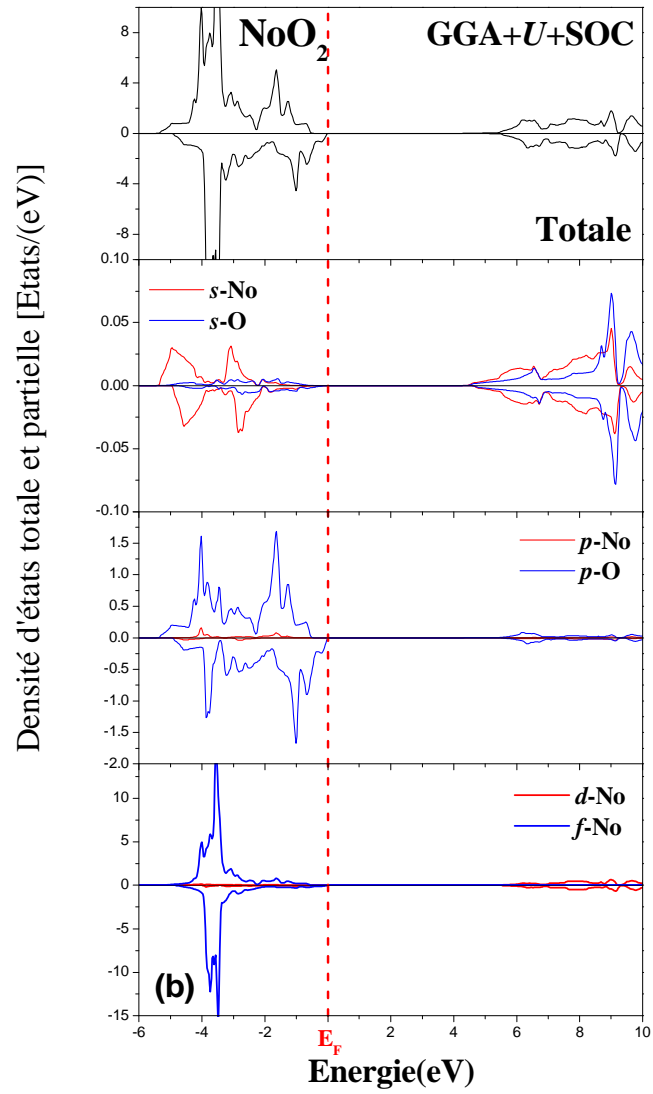


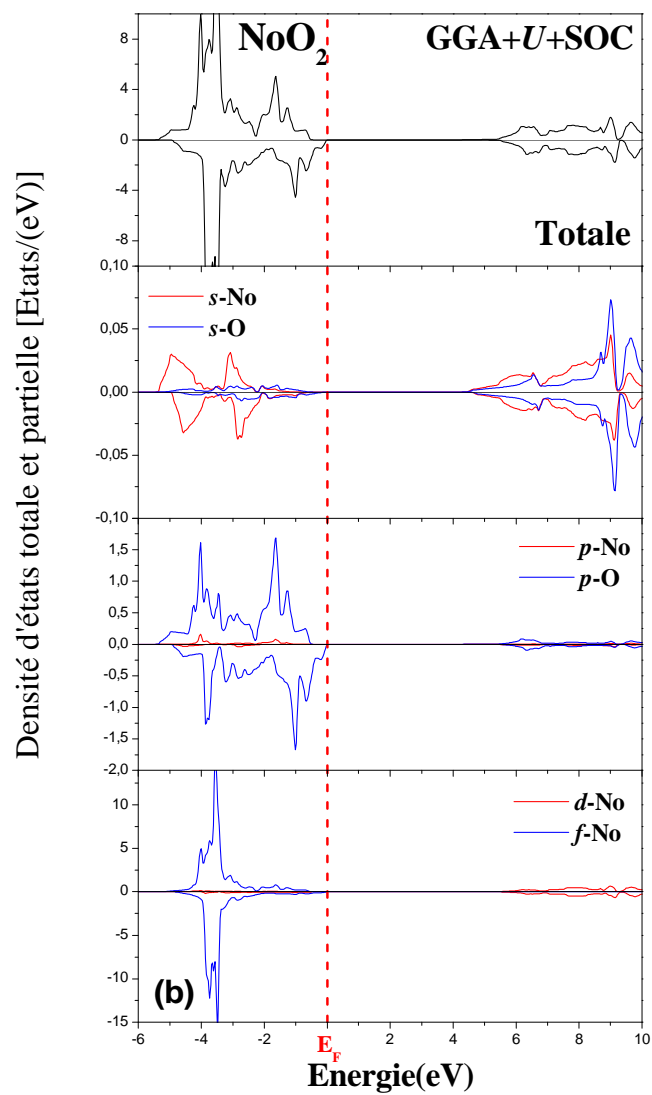
Figure 9 : Structures de bandes électroniques des composés (a) CmO_2 , (b) NpO_2 , et (c) NoO_2 calculées avec la GGA+ U et GGA+ U +SOC pour ($U = 4\text{eV}$).

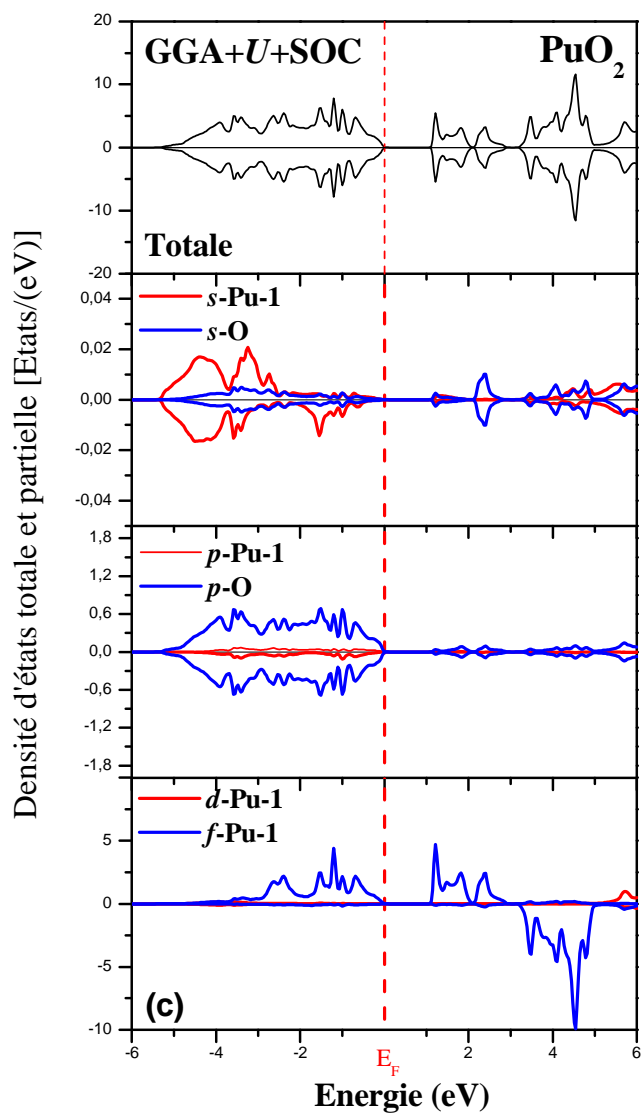
Les densités d'états totales (TDOS) ainsi que les densités d'états partielles (PDOS) des différentes orbitales constituant les atomes Th, No, Pu, Bk et O, pour une valeur sélective de U ($U = 4\text{eV}$) dans le formalisme GGA+ U +SOC, sont présentées dans la **Figure 10**. On remarque que toutes ces densités d'états présentent la même distribution électronique. Trois régions caractérisent ces tracés : Une partie inférieure de la bande de valence située entre -15 et -20 eV est dominée par les états p des atomes d'actinides; la seconde région localisée juste au dessous de niveau de Fermi E_F dérive principalement des états p d'oxygène et ceux d'actinides f , à l'exception de l'atome de thorium (Th) où ses états s hybrident avec les états p d'oxygène. La dernière région se trouve au dessus de E_F , séparée de la deuxième région par un gap d'énergie, dominée par les états d et f des atomes d'actinides avec une petite contribution des états s et p d'oxygène.

Pour faciliter l'analyse de la densité d'états, considérons le composé NpO_2 comme matériau prototype dans nos prochaines discussions. Sans tenir compte de la répulsion de Coulomb ($U = 0$), on peut voir que l'approche GGA prédit un état fondamental incorrect (métallique) avec une occupation non nulle des états Np $5f$ à E_F . Après l'utilisation de U , les bandes Np $5f$ sont subdivisées en plusieurs niveaux énergétiques au voisinage du niveau de Fermi et ont tendance à créer un gap important.

En général et pour une valeur typique $U = 4\text{ eV}$, on peut voir que les DOSs occupées près de E_F sont décrites par des pics intenses. Le premier situé à -0.8 eV de spins majoritaires, est principalement de caractère Np $5f$, tandis que les autres pics positionnés respectivement à -1.1 et -3.2 eV sont principalement dérivés des orbitales O $2p$. Ces pics ont été observés dans la récente mesure de spectroscopie photo-électronique ultra-violet (UPS). En outre, la largeur de la bande de valence Np $5f$ est de 1 eV, ce qui est en bon accord avec les calculs effectués par l'approche hybride et les données expérimentales. La largeur de la bande de valence (O $2p$) est de 4,87 eV, et également en accord avec les données expérimentales (4 eV) et le résultat du la fonctionnel hybride (4,5 eV). Le gap d'énergie à $U = 4\text{ eV}$ est de 2,38 eV, (voir **Tableau 4**).







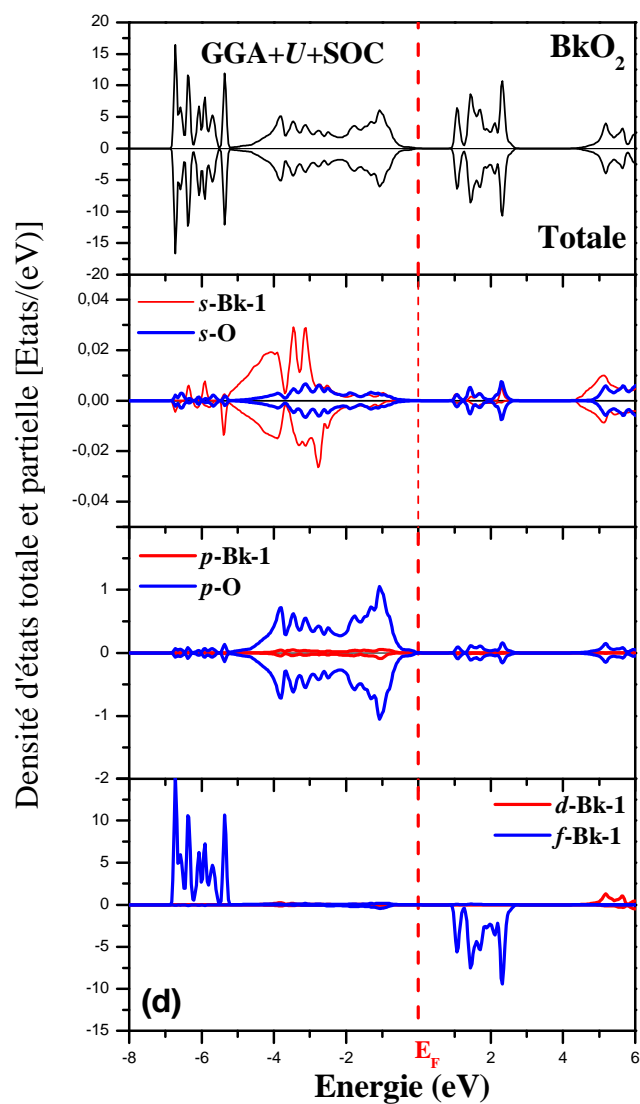


Figure 10 : Densités d'états totales et partielles des composés (a) ThO_2 , (b) NoO_2 , (c) PuO_2 et (d) BkO_2 calculées avec la GGA+U+SOC ($U = 4\text{eV}$). Le niveau d'énergie de Fermi est pris à zéro.

Bien que la DFT ne parvienne pas à décrire correctement la structure électronique, et en particulier la nature et le caractère isolant des dioxydes d'actinides, nos résultats actuels montrent qu'en réglant le paramètre d'Hubbard effectif dans une fourchette raisonnable, la méthode DFT+ U peut améliorer en toute évidence les calculs de la DFT pure et peut, par conséquent, fournir une description de la structure électronique qualitativement satisfaisante comparable avec les expériences.

Tableau 4 : Gaps d'énergies des dioxydes d'actinides calculés par la GGA+ U +SOC pour $U = 4\text{eV}$ et comparés aux données théoriques et expérimentales disponibles.

	Eg (eV)	Autres
AcO ₂	5.20	
ThO ₂	4.6	Exp : 5.75 ¹² 6.2 ¹³ 4.7 ¹⁴
PaO ₂	1.5	Cal: 1.4 ¹³ 1.5 ¹⁴
UO ₂	1.3	Exp : 2.1 ¹⁵ 2.6 ¹³
NpO ₂	1.88	Exp : 2.85 ¹⁶ 2.8 ¹³ 2.3 ¹⁷
PuO ₂	1.04	Exp : 2.8016 1.2 ¹⁷ 3.5 ¹⁸ , 2.8 ¹³
AmO ₂	0.7	Exp : 1.3 ¹⁹ 1.6 ¹³ 0.8 ¹⁷ 0.0 ¹⁴
CmO ₂	0.57	Cal: 0.4 ²⁰ 0.4 ²¹
BkO ₂	0.92	Cal: 1.0 ²⁰ 2.5 ²¹
CfO ₂	0.58	Cal: 0.6 ²⁰ 2.0 ²¹
EsO ₂	0.65	
FmO ₂	3.64	
MdO ₂	3.45	
NoO ₂	4.79	
LrO ₂	4.97	

On constate qu'avec un potentiel coulombien de 4 eV, les valeurs des gaps énergétiques sont très bien reproduites en comparant avec celles fournies par l'expérience.

En augmentant encore U jusqu'à 10 eV, on peut constater que le pic autour de -1.0 eV devient très faible qui est d'origine des orbitales O 2p, lesquelles s'hybrident avec orbitales Np 5f et O 2p. Ces résultats obtenus par la densité d'états ne reflètent pas la réalité puisque le pic près du maximum de la bande de valence a été vérifié expérimentalement^[37] pour être dû à la contribution Np 5f. Ainsi, la surestimation de U va obliger les orbitales Np 5f d'être encore plus localisées, entraînant un alignement non physique avec les orbitales O 2p (**Figure 11**).

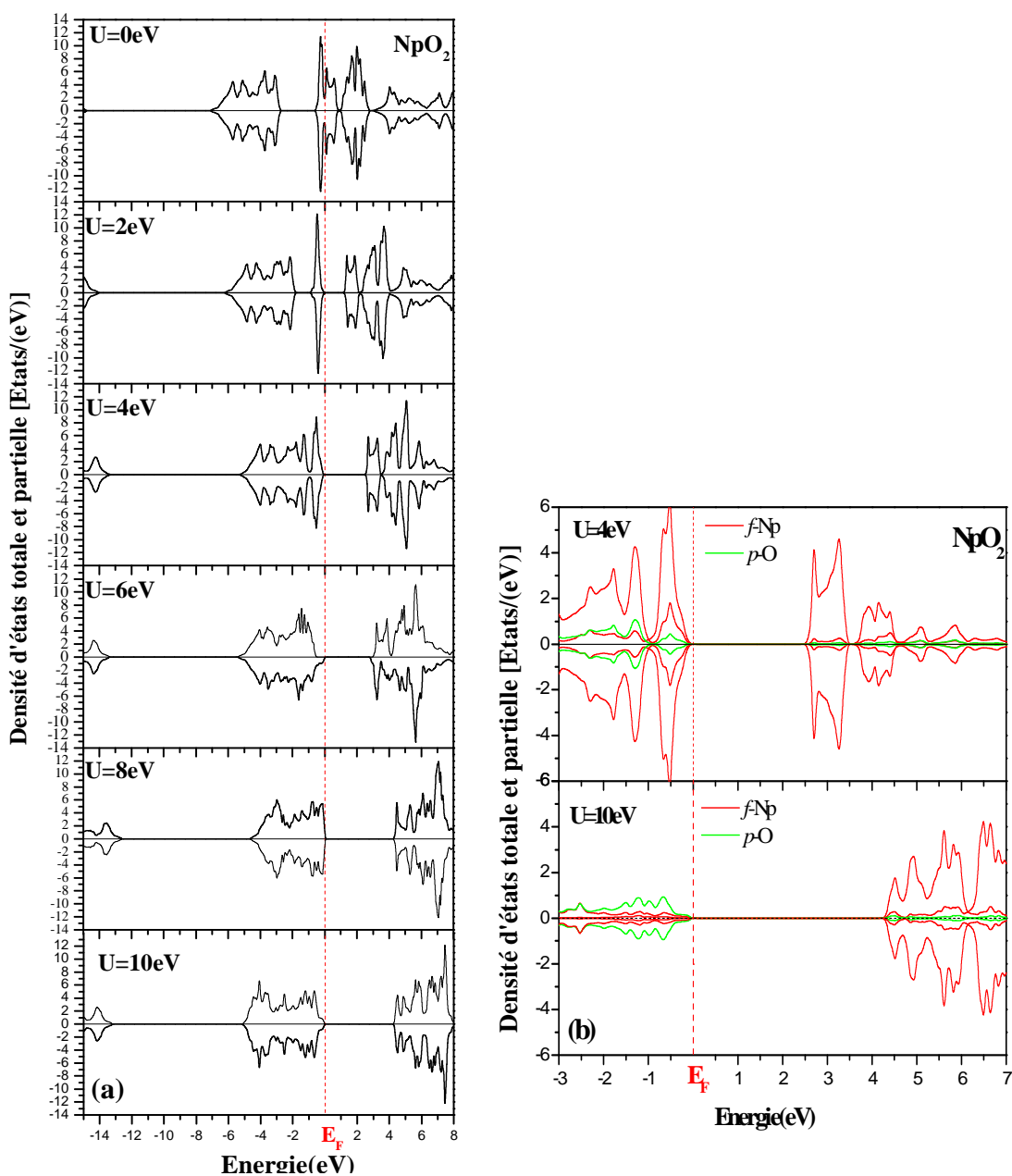


Figure 11 : Les densités d'états du composé NpO_2 (a) totales en fonction de U et (b) partielles pour $U = 4$ eV et 10 eV, calculées avec la GGA+ U +So ($U = 4$ eV). Le niveau d'énergie de Fermi est pris à zéro

Les moments magnétiques totaux de la cellule unitaire de nos matériaux sont décomposés en contributions des sphères atomiques, représentés ci-dessous au **Tableau 5**. La majeure partie de ces moments magnétiques est fortement localisée dans les sites des actinides, avec de faibles contributions de l'atome d'oxygène.

Tableau 5 : Moments magnétiques des dioxydes d'actinides calculés par la GGA+ U avec et sans SOC pour $U = 4\text{eV}$ et comparés aux données théoriques et expérimentales disponibles.

AnO_2	E_{XC}	Magn/State	$M_{spin}(Ac)$		$M_{spin}(O_2)$	$M_{spin}(tot)$	$M_{orbital}(Ac)$	$M(tot)$
PaO₂	GGA+ 4eV	FM	0.34070	-	-0.00634	0.44529	-	-
	GGA+4eV+SO	FM	0.89237	-	-0.00852	0.98457 0.95 ⁶	1. 80919	-0.82462
UO₂	GGA+ 4eV	AFM	1.92604 ↑	-1.85781↓	0.01663	0.11588	-	-
	GGA+4eV+SO	AFM	1.85407 ↑	-1.85399↓	0	0.00001	5.64692	0
			1.8~2.0 ¹⁹					
NpO₂	GGA+4eV	AFM	2.96141 ↑	-2.96238↓	-0.0073	-0.00262	-	-
	GGA+4eV+SO	AFM	2.84151↑	-2.84151↓	0	0	3.00007	0
								~0.4 ²⁴
PuO₂	GGA+4eV	AFM	5.38288↑	-5.38298↓	0.00001	-0.00014	-	-
	GGA+4eV+SO	AFM	3.83831↑	-3.83831↓	0	0	3.31803	0
								0.00 ¹⁹
AmO₂	GGA+4eV	AFM	5.38288 ↑	5.38298↓	0.00001	-0.00014	-	-
	GGA+4eV+SO	AFM	4.93420 ↑	-4.93420↓	0	0	2.44695	0
CmO₂	GGA+4eV	AFM	6.2399↑	-6.23970↓	0.00001	0.00022	-	-
	GGA+ U +SO	AFM	6.10714↑	-6.10699↓	0	0.00016	0.44981	0
BkO₂	GGA+4eV	AFM	6.72340 ↑	-6.72347↓	0.00013	0.00001	-	-
	GGA+4eV+SO	AFM	6.31429 ↑	-6.31429↓	0	0	-0.32082	0
CfO₂	GGA+4eV	AFM	5.08235 ↑	-5.08355↓	0.00019	-0.00047	-	-
	GGA+4eV+SO	AFM	5.14139 ↑	-5.14131↓	-0.00002	0	-3.04223	0
EsO₂	GGA+4eV	AFM	4.01524 ↑	-4.11826↓	-0.00714	-0.03214	-	-
	GGA+4eV+SO	AFM	4.00846 ↑	4.00904↓	0.00086	0.00316	-4.00800	0
FmO₂	GGA+4eV	AFM	2.99623 ↑	-2.99696↓	-0.00016	-0.00177	-	-
	GGA+4eV+SO	AFM	2.69759 ↑	-2.69235↓	-0.00040	0.00358	-4.66195	0
MdO₂	GGA+4eV	AFM	1.53024 ↑	-1.51531↓	0.02187	0.11492	-	-
	GGA+4eV+SO	AFM	1.65585 ↑	-1.65150↑	0.01233	0.05873	-3.15506	0
NoO₂	GGA+4eV	FM	0.55197		1.35450	2.00209	-	-
	GGA+4eV+SO	FM	-0.04697		0.41236	0.82910	-0.12828	0.70082

Références

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *Wien2k*, K. Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, ISBN 3 - 9501031-1-2 (2001).
- [2] E. Sjöstedt, L. Nordstrom, D. J. Singh, *Solid State Commun.* **114**, 15 (2000).
- [3] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [4] V. I. Anisimov, J. Zaanen and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
- [5] G. Lehmann and M. Tant, *phys. stat. sol. (b)* **54**, 469 (1972).
- [6] X. D. Wen, R. L. Martin, L. E. Roy, G. E. Scuseria, P. Sven, R. R. Enrique, T. Batista, M. McCleskey, B. L. Scott, E. Bauer, J. J. Joyce, and T. Durakiewicz, *J. Chem. Phys.* **137**, 154707 (2012).
- [7] L. Petit, A. Svane, Z. Szotek, W. M. Temmerman, and G. M. Stocks, *Phys. Rev. B.* **81**, 045108 (2010).
- [8] G. Jomard, B. Amadon, F. Bottin, and M. Torrent, *Phys. Rev. B* **78**, 075125 (2008).
- [9] O. D. Jayakumara, I. K. Gopalakrishnana, A. Vinub, A. Asthanac, and A. K. Tyagia, *J. Alloys. Compd.* **461**, 608 (2008).
- [10] Q. Yin, A. Kutepov, K. Haule, , G. Kotliar, S. Y. Savrasov, and W. E. Pickett, *Phys. Rev. B.* **84**, 195111 (2011).
- [11] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30**, 5390 (1944).
- [12] O. D. Jayakumara, I. K. Gopalakrishnana, A. Vinub, A. Asthanac, and A. K. Tyagia, *J. Alloys Compd* **461**, 608 (2008).
- [13] D. Prodan, G. E. Scuseria, and R. L. Martin, *Phys. Rev. B* **76**, 033101(2007).
- [14] X.-D. Wen, R. L. Martin, L. E. Roy, G. E. Scuseria, S. P. Rudin,1 E. R. Batista,1 T. M. Mc Cleskey, B. L. Scott, E. Bauer, J. J. Joyce, and T. Durakiewicz. *Journal of chemical physics* **137**, 154707 (2012).
- [15] S. Kern, R. A. Robinson, H. Nakotte, G. H. Lander, B. Cort, P. Wason, and F. A. Vigil, *Phys. Rev. B* **59**, 104 (1999).
- [16] T. M. Mc Cleskey, E. Bauer, Q. Jia, A. K. Burrell, B. L. Scott, S. D. Conradson, A. Mueller, L. E. Roy, X.-D. Wen, G. E. Scuseria, and R. L. Martin, *J. Appl. Phys.* (in press).
- [17] L. Petit, A. Svane, Z. Szotek, W. M. Temmerman, and G. M. Stocks, *Phys.Rev. B* **81**, 045108 (2010).
- [18] Q. Yin, A. Kutepov, K Haule, G. Kotliar, S. Y. Savrasov, andW. E. Pickett, *Phys. Rev. B* **84**, 195111 (2011).

- [19] C. Suzukia, T. Nishia, M. Nakadaa, M. Akaboria, M. Hiratab, and Y. Kajia, *J. Phys. Chem. Solids* **73**, 209 (2012).
- [20] L. Petit,*, A. Svane, Z. Szotek, W. M. Temmerman, and G. M. Stocks. *Phys. Rev. B* **81**, 045108 (2010).
- [21] I. D. Prodan, G. E. Scuseria, and R. L. Martin, *Phys. Rev. B* **76**, 033101 (2007).
- [22] P. A. Sellers, S. Fried, E. Elson, and W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 5935 (1954).
- [23] J. Schoenes, *J. Appl. Phys.* **49**, 1463 (1978).
- [24] T. Yamashita, N. Nitani, T. Tsuji, and H. Inagaki, *J. Nucl. Mater.* **247**, 90 (1997).
- [25] J. M. Haschke, T. H. Allen, and L. A. Morales, *Science* **287**, 285 (2000).
- [26] L. B. Asprey, F. H. Ellinger, S. Fried, and W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 1707 (1955).
- [27] R. Terki, G. Feraoun, H. Bertrand, and H. Aourag, *Comput. Mater. Sci.* **33**, 44 (2005).
- [28] V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, A. Svane, and A. Delin, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 9615 (2006).
- [29] S. J. Olsen, L. Gerward, V. Kanchana, and G. Vaitheeswaran, *J. Alloys Compd.* **381**, 37 (2004).
- [30] I. Fritz, *J. Appl. Phys.* **47**, 4353(1976).
- [31] P. Zhang, B.-T. Wang and X.-G. Zhao, *Phys. Rev. B* **82**, 144110 (2010).
- [32] U. Benedict, S. Dabos, C. Dufour, and J. C. Spirlet, *J. Less Common Met.* **121**, 461 (1986).
- [33] M. Idiri, T. LeBihan, S. Heathman, and J. Rebizant, *Phys. Rev. B* **70**, 014113 (2004).
- [34] B. Sun, P. Zhang, and X.-G. Zhao, *J. Chem. Phys.* **128**, 084705 (2008).
- [35] R. J. M. Konings, *J. Chem. Thermodynamics* **36**, 121 (2004).
- [36] J. J. Katz, L. R. Morss, G. T. Seaborg, in: J. J. Katz, G. T. Seaborg, L. R. Morss (Eds.), *The Chemistry of the Actinide Elements, Vol. 2, AmO onwards.* 2 Chapman and Hall, London, New York, 1986, p. 1121, (1986) .
- [37] A. Seibert, T. Gouder, and F. Huber, *J. Nucl. Mater.* **389**, 470 (2009).

Conclusion générale

En conclusion, nous avons étudié les propriétés structurales, mécaniques, électroniques et magnétiques des dioxydes d'actinides dans le formalisme GGA+ U avec et sans le couplage spin orbite (SOC). La structure atomique, y compris les paramètres de maille, les modules de compressibilité et le comportement des électrons $5f$ ont été étudiés de façon systématique en fonction de la répulsion coulombienne U . En choisissant le paramètre Hubbard U autour de 4 eV dans l'approche GGA+ U +SOC, la plupart de nos résultats calculés sont en bon accord avec les expériences.

La méthode L/APW+lo basées sur la théorie de la fonctionnelle de densité a été utilisée dans ce travail. Les conclusions de nos calculs sont listées comme suit :

- Les calculs de la stabilité magnétique montrent que les composés AnO_2 ($An=Ac, Th, Lr$) sont des matériaux non-magnétiques, alors que l'ordre de spin des composés PaO_2 et NoO_2 préfère la configuration ferromagnétique, tandis que le reste de composés de la série des dioxydes d'actinides sont des matériaux antiferromagnétique.
- Les paramètres de maille et les modules de compressibilité calculés de ces composés s'avèrent en très bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles.
- Les constantes élastiques des dioxydes d'actinides sont calculées avec succès et comparées avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux.
- L'état fondamental isolant et parfois semi-conducteur est reproduit dans cette série de composés, et la liaison $An-O$ se trouve être un mélange des caractères ioniques et covalents.
- Dans ce travail, nous avons également étudié la structure de bande électronique et la densité d'état avec l'approche GGA+ U avec et sans SOC. Les résultats prouvent que le potentiel de coulomb est un facteur clé pour comprendre les propriétés électroniques et magnétiques de cette série de matériaux.

Ce travail apporte une contribution à l'étude fondamentale des propriétés physiques des dioxydes d'actinides. Cette étude a pour but de comprendre l'influence des éléments fortement localisés sur la structure électronique et magnétiques de ces systèmes.

Au terme de cette thèse de doctorat, la simulation numérique a encore montré sans efficacité en étudiant la structure électronique correcte de ce genre de matériaux. Les résultats montrent que le rôle des éléments d'actinides est déterminant sur l'ensemble des propriétés de ces systèmes.

Nous envisagerons par la suite de nombreuses perspectives citées ci-après:

- ✓ Etudier l'effet du défaut (lacune et/ou substitutionnel) cationique et/ou anionique sur la structure électroniques de ces matériaux.
- ✓ Etudier les alliages ternaires à base de ces composés.
- ✓ Examiner l'effet de la pression sur la structure électronique de ces matériaux.

Abstract

Using Perdew–Burke–Ernzerhof + U formalism, we present a systematic study of the magnetic phase stability, mechanical properties, electronic density of states and band gaps of actinide dioxides (AnO_2 , $An =$ Actinide elements). Relativistic effects are also considered via the spin orbit coupling. The 5f electrons behavior has been investigated as a function of the Coulomb repulsion U . Lattice parameters, elastic constants and band gaps of AnO_2 are consistently in good agreement with the available experimental data. From GGA+ U +SO calculations, all AnO_2 are found to be semiconductors or insulators. Our results show that the strong correlation treatment by the Coulomb potential and the spin orbit interactions are necessary to predict the accurate electronic structure of this series of materials.

Résumé

Nous présentons une comparaison systématique de la stabilité de phase magnétique, les propriétés mécaniques, la densité d'états électroniques et les gaps d'énergies des dioxydes actinides, AnO_2 ($An =$ actinides éléments) prédite par le formalisme GGA+ U ($U = 0, 2, 4, 6, 8, 10$). Signalons que dans ce travail le couplage spin-orbite (SOC) est pris en compte. Le comportement des électrons 5f ont été étudiées en fonction de la répulsion de Coulomb U . Les constantes de réseau et les gaps d'énergies de la série AnO_2 sont en bon accord avec les données expérimentales disponibles. A partir des calculs GGA+ U +So, tous les dioxydes d'actinides sont trouvés des isolants ou des semi-conducteurs. Nos résultats montrent que le potentiel de Coulomb et le couplage spin-orbite sont des facteurs clé pour comprendre les propriétés de cette série de composée.

ملخص

في هذا العمل، نقدم مقارنة منهجية للإستقرار المغناطيسي، الخواص الميكانيكية، الكثافة الإلكترونية والفجوات الطاقوية لثنائي أكسيد الأكتينيدات (AnO_2 = عناصر الأكتينيدات). التي تتبأ بها النهج GGA+ U ($U=0,2,4,6,8,10$). وقد تمت دراسة الإلكترونات 5f بواسطة تنافر كولومب U . ويلاحظ أنه في هذا العمل، يؤخذ بعين الاعتبار اقتران المدار المداري (SOC). الثوابت الهيكلية، الفجوات الطاقوية لهذه السلسلة في توافق جيد مع البيانات التجريبية المتاحة. إنطلاقاً من الحسابات النظرية GGA + U +So تم العثور على أن جميع ثنائي أكسيد الأكتينيدات هي عوازل أو أشباه موصلات. نتائجنا تظهر أن تنافر كولومب يمثل عامل أساسي لفهم الخصائص الإلكترونية و المغناطيسية لهذه السلسلة من المواد.