



**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**



**Université DJILLALI LIABES**

**FACULTE DES SCIENCES EXACTES**

**SIDI BEL ABBES**

*Thèse*

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT**

**Spécialité: Physique**

**Option: Physique des Matériaux**

Par

**BENDJEDID AICHA**

*Intitulé*

***Etude de premier principe des propriétés physiques  
des dioxydes de type fluorite.***

**Soutenue le 24 /11/ 2016 devant le jury**

Mr. Benkhetou Nour-Eddine

Pr (UDL SBA)

Président

Mr. Rached Djamel

Pr (UDL SBA)

Examineur

Mr. Baltach Hadj

Pr (Université de Mascara)

Rapporteur

Mr. Khenata Rabah

Pr (Université de Mascara)

Co-rapporteur

**Année universitaire 2015-2016**

## *Dédicace*

*A*

*Chaleureusement à Mes très chers parents pour leur soutien, leurs encouragements et leurs sacrifices.*

*Mes frères*

*Toute ma famille ainsi toutes mes amies.*

*Tous qui me sont proches*

# Remerciements

*Je remercie ALLAH le tout puissant qui m'a offert santé, courage, patience et volonté, me permettant de mener à terme ce présent travail.*

*En tout premier lieu, je remercie mon directeur de thèse Pr. Baltach Hadj professeur à la faculté de sciences et de la Technologie à l'université de Mascara de m'avoir proposé ce sujet qui m'a permis d'approfondir mes connaissances, je le remercie aussi pour sa disponibilité, son aide et son soutien. Et Je tiens à exprimer ma reconnaissance à mon Co-rapporteur, Monsieur R. Khenata professeur à l'université de Mascara et directeur de laboratoire de Physique Quantique de la matière et de Modélisations Mathématique (LPQ3M).*

*Je tiens à adresser mes remerciements à Monsieur le Professeur, Benkhetou Nour-Eddine à l'Université de Sidi Bel Abbés, pour avoir accepté de présider le jury de soutenance.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Rached Djamel, professeur à l'Université de Sidi Bel Abbés. D'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je remercie mes parents qui ont toujours été là pour moi, et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance ... tous les membres de ma famille... et tous mes amis qui grâce à eux j'ai développé mes objectifs dans cette vie.*

*Je remercie mon frère le Docteur Mounir tu es toujours présent à mes côtés et remercie mon second frère le Docteur Mohamed disponible et très serviable.*

*Enfin, mes sincères remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail*

*Ainsi, je tiens également à exprimer mes remerciements aux membres du laboratoire de Simulation et Modélisation en Sciences des Matériaux (LPQ3M) de l'Université de Mascara.*

**INTRODUCTION GENERALE .....1**

**CHAPITRE I**

**Présentation des matériaux étudiés**

**Introduction ..... 4**

**I.1. Etudes des Lanthanides et Actinides ..... 5**

**I.2. Les éléments-f.....5**

**I.3. La classification des éléments f .....6**

**I.3. 1. Lanthanides (Ln) ou bien les terres rares.....6**

**I.3. 2. Les actinides (An) .....7**

**I.4. Propriétés électroniques.....7**

**I.5. Degré d'oxydation .....7**

**I.6. Rayons ioniques .....8**

**I.7. Structure cristalline du dioxyde des Actinides et Lanthanides ..... 9**

**I.8. Dioxyde d'Actinides et de Lanthanides.....9**

**I.8. 1. Dioxyde de cérium  $CeO_2$ .....10**

**I.8.1.1. Propriétés de  $CeO_2$  .....10**

**I.8.1.2. Applications de  $CeO_2$  .....11**

**I.8.1.3. Des études faites sur les propriétés  $CeO_2$ .....12**

**I.8. 2. Dioxyde de praséodyme  $PrO_2$ .....12**

**I.8.2.1. Propriétés de  $PrO_2$ .....12**

**I.8.2.2. Applications de  $PrO_2$ .....13**

**I.8.2.3. Des études faites sur les propriétés de  $PrO_2$ .....13**

**I.8. 3. Dioxyde de protactinium  $PaO_2$ .....14**

**I.8.3.1. Propriétés de  $PaO_2$ .....14**

**I.8.3.2. Applications de  $PaO_2$ .....14**

**I.8.3.3. Des études faites sur les propriétés de  $PaO_2$ .....15**



## Sommaire détaillé

---

<i>I.8. 4. Dioxyde d'américium AmO<sub>2</sub></i> .....	15
<i>I.8. 4.1. Propriétés d'AmO<sub>2</sub></i> .....	16
<i>I.8.4.2. Applications d'AmO<sub>2</sub></i> .....	16
<i>I.8.4.3. Des études faites sur les propriétés d'AmO<sub>2</sub></i> .....	16
<i>Référence du chapitre I</i> .....	18

## CHAPITRE II Méthode de Calcul

<i>II. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité</i> .....	22
<i>II.1. Introduction</i> .....	22
<i>II.2. Approximation de Born-Oppenheimer</i> .....	23
<i>II.3. Approximation de Hartree (électron libre)</i> .....	24
<i>II.4. Théorèmes de Hohenberg et Kohn</i> .....	26
<i>II.5. Les équations de Kohn et Sham</i> .....	26
<i>II.6. La fonctionnelle d'échange et de corrélation</i> .....	28
<i>II.7. Les différentes approximations utilisées en DFT</i> .....	29
<i>II.7.1. L'approximation de la densité locale (LDA)</i> .....	29
<i>II.7.2. L'approximation de la densité locale de Spin L(S)DA</i> .....	30
<i>II.7.3. L'approximation du gradient généralisé (GGA)</i> .....	31
<i>II.7.4. L'approximation LSDA +U</i> .....	32
<i>II.8. Résolution des équations de Kohn-Sham</i> .....	33
<i>II.9. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées</i> .....	35
<i>II.9.1. Introduction</i> .....	35

## Sommaire détaillé

---

<i>II.9.2. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisée</i> .....	36
<i>II.9.2.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)</i> .....	36
<i>II.9.2.2. Principe de la méthode LAPW</i> .....	39
<i>II.9.2.3. Les bases de LAPW</i> .....	39
<i>II.9.2.4. Les rôles des énergies de linéarisation (E<sub>l</sub>)</i> .....	41
<i>II.9.2.5. Développement en orbitales locales</i> .....	42
<i>II.9.3. La méthode LAPW+LO</i> .....	42
<i>II.9.4. La méthode APW+lo</i> .....	43
<i>II.9.5. Le concept de la méthode FP-LAPW</i> .....	44
<i>II.9.6. Le code Wien2k</i> .....	45
<i>Référence de chapitre II</i> .....	48

## CHAPITRE III

### Propriétés Magnétiques

<i>Introduction</i> .....	50
<i>III.1. Etude du magnétisme</i> .....	51
<i>III.2. Les différentes classes de matériaux</i> .....	54
<i>III.2.1. Matériaux diamagnétiques</i> .....	55
<i>III.2.2. Matériaux Paramagnétismes</i> .....	56
<i>III.2.3. Matériaux Antiferromagnétisme</i> .....	57
<i>III.2.4. Matériaux Ferromagnétisme</i> .....	58
<i>III.2.5. Matériaux Ferrimagnétisme</i> .....	60
<i>III.3. Le magnétisme d'élément f</i> .....	61
<i>Références de chapitre III</i> .....	64

**CHAPITRE IV**  
**Résultats & discussions**

<i>IV.1. Introduction</i> .....	65
<i>IV.2. Détails de calculs</i> .....	65
<i>IV.2.1. Les propriétés structurales</i> .....	68
<i>IV.3. La stabilité magnétique</i> .....	80
<i>IV.4. L'effet de l'approximation GGA (LSDA)+U</i> .....	82
<i>IV.4.1. le paramètre U</i> .....	82
<i>IV.4.2. L'effet du potentiel d'Hubbard</i> .....	85
<i>IV.5. Les propriétés électroniques et magnétiques</i> .....	91
<i>IV.5.1. Les structures de bandes</i> .....	91
<i>IV.5.2. Densité d'états</i> .....	95
<i>IV.5.3. Densité de charge électronique</i> .....	102
<i>Références de chapitre IV</i> .....	104
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	

## Liste des Figures

<i>Figure (.I. 1.): Tableau périodique des éléments.....</i>	<i>6</i>
<i>Figure (.I.2.): Evolution des rayons ioniques des cations pour les lanthanides et actinides.....</i>	<i>8</i>
<i>Figure (.I.3.): Structure cristallographique cubique de type fluorine <math>\text{CaF}_2</math>.....</i>	<i>9</i>
<i>Figure (.II.1.) : Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique DFT.....</i>	<i>34</i>
<i>Figure (.II.2.):Partition de l'espace selon la méthode APW : I : zone « Muffin-Tin », II : Zone interstitielle.....</i>	<i>37</i>
<i>Figure (.II.3.): Le code Wien2k.....</i>	<i>47</i>
<i>Figure(.III. 1.): Le Mouvement du moment spin et orbital.....</i>	<i>52</i>
<i>Figure (.III.2.) : Evolution pour un matériau diamagnétique.....</i>	<i>55</i>
<i>Figure (.III.3.): Paramagnétisme des atomes libres.....</i>	<i>56</i>
<i>Figure (.III.4.): Evolution pour un matériau Antiferromagnétisme.....</i>	<i>57</i>
<i>Figure (.III.5.): Evolution pour un matériau Ferromagnétisme.....</i>	<i>58</i>
<i>Figure (.III.6.) : Courbe d'aimantation d'un matériel! Non aimante ou courbe de première aimantation (trait plein Cycle d'hystérésis (traits discontinus....</i>	<i>59</i>
<i>Figure (.III.7.): Evolution pour un matériau Ferrimagnétisme.....</i>	<i>61</i>
<i>Figure (.IV.1.):Structures cristallines : (a)Cubique <math>Pm-3m</math>, (b) Orthorombique <math>Pnma</math> de <math>\text{AO}_2</math> (<math>A = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Pa}, \text{Am}</math>) .....</i>	<i>68</i>
<i>Figure (.IV.2.): La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les différentes structures de <math>\text{CeO}_2</math>, <math>\text{PrO}_2</math>, <math>\text{PaO}_2</math>, <math>\text{AmO}_2</math> en utilisant LDA et GGA.....</i>	<i>74</i>
<i>Figure (.IV.3.): L'enthalpie en fonction de la pression pour les différentes phases de <math>\text{CeO}_2</math>, <math>\text{PrO}_2</math>, <math>\text{PaO}_2</math>, <math>\text{AmO}_2</math> par l'approximation GGA et LDA.....</i>	<i>78</i>
<i>Figure (.IV.4.): Les représentations schématiques de l'arrangement de spin de l'élément A (<math>A = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Pa}, \text{Am}</math>) dans les états : (a) FM et (b) AFM-I, des composé <math>\text{CeO}_2</math>, <math>\text{PrO}_2</math>, <math>\text{PaO}_2</math> et <math>\text{AmO}_2</math> .....</i>	<i>80</i>

## Sommaire détaillé

---

<i>Figure (.IV.5.) : Stabilité magnétique du <math>AO_2</math> (<math>A=Ce, Pr, Pa, Am</math>) avec l'approximation GGA et LSDA.....</i>	<b>81</b>
<i>Figure (.IV.6.): La variation: de l'énergie totale (eV) par (GGA+U), du Lattice paramètre (<math>\text{Å}</math>) par (GGA+U), du gap d'énergie par (GGA+U+SO) et du moment magnétique (<math>\mu_B</math>) par (GGA+U) de <math>CeO_2, PrO_2, PaO_2</math> et <math>AmO_2</math> en fonction du potentiel d'Hubbard U.....</i>	<b>84</b>
<i>Figure (.IV.7.): Stabilité magnétique du <math>AO_2</math> (<math>A=Pr, Pa, Am</math>) avec l'approximation GGA+U et LSDA+U.....</i>	<b>86</b>
<i>Figure (.IV.8.): Structures de Bande électronique du composés <math>CeO_2</math> et <math>PrO_2</math>, calculées avec le GGA, GGA+U et GGA+U+SO.....</i>	<b>93</b>
<i>Figure (.IV.9.): Structures de Bande électronique du composés <math>PaO_2</math> et <math>AmO_2</math> calculées avec le GGA, GGA+U et GGA+U+SO.....</i>	<b>94</b>
<i>Figure (.IV.10.): Densités d'états Totales et partielles du composés <math>CeO_2</math> et <math>PrO_2</math> calculées avec le GGA, GGA+U et GGA+U+SO.....</i>	<b>98</b>
<i>Figure (.IV.11.): Densités d'états Totales et partielles du composés <math>PaO_2</math> et <math>AmO_2</math> calculées avec le GGA, GGA+U et GGA+U+SO.....</i>	<b>99</b>
<i>Figure (.IV.12.): Densités d'états Totales et partielles (spin up et spin dn) du composés <math>PrO_2, PaO_2</math> et <math>AmO_2</math> calculées avec le GGA+U+SO.....</i>	<b>100</b>
<i>Figure (.IV.13.): Densités d'états Totales (spin up et spin dn) du composés <math>PrO_2, PaO_2</math> et <math>AmO_2</math> calculées avec le GGA+U+SO.....</i>	<b>101</b>
<i>Figure (.IV.14.) Densité de charge électronique de <math>CeO_2, PrO_2, PaO_2</math> et <math>AmO_2</math> dans le plan (100).....</i>	<b>103</b>

## Liste des tableaux

**Tableau (.I.1.) : Quelques propriétés chimiques et physiques de la cérine  $CeO_2$ .....11**

**Tableau (.I.2.) : Quelques propriétés chimiques et physiques du dioxyde de praséodyme  $PrO_2$ .....13**

**Tableau (.I.3.) : Quelques propriétés chimiques et physiques du dioxyde américium  $AmO_2$ .....16**

**Tableau (.IV.1.) : Les différents paramètres d'entrés utilisés dans ces calculs (les  $Rmts$ , les  $k$ - points, les  $Rmt*Kmax$ ).....66**

**Tableau (.IV.2.) : Les paramètres de maille d'équilibres  $a(\text{Å})$ , les modules de compressibilité  $B(\text{GPa})$  et leurs dérivées  $B'$ , du composé  $CeO_2$  dans les deux phases Cubique et orthorhombique, calculés par LDA et GGA comparés avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques... ..70**

**Tableau (.IV.3.) : Les paramètres de maille d'équilibres  $a(\text{Å})$ , les modules de compressibilité  $B(\text{GPa})$  et leurs dérivées  $B'$ , du composé  $PrO_2$  dans les deux phases Cubique et orthorhombique, calculés par LDA et GGA comparés avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques .....70**

**Tableau (.IV.4.) : Les paramètres de maille d'équilibres  $a(\text{Å})$ , les modules de compressibilité  $B(\text{GPa})$  et leurs dérivées  $B'$ , du composé  $PaO_2$  dans les deux phases Cubique et orthorhombique, calculés par LDA et GGA comparés avec d'autres résultats expérimentaux .....71**

**Tableau (.IV.5.) : Les paramètres de maille d'équilibres  $a(\text{Å})$ , les modules de compressibilité  $B(\text{GPa})$  et leurs dérivées  $B'$ , du composé  $AmO_2$  dans les deux phases Cubique et orthorhombique, calculés par LDA et GGA comparés avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques.....71**

**Tableau (.IV.6.) : Les Paramètres Internes théoriques et expérimentaux du  $CeO_2$  dans la phase Orthorhombique 62-Pnma.....72**

**Tableau (.IV.7.) : Les Paramètres Internes des matériaux  $CeO_2$ ,  $PaO_2$ ,  $PrO_2$  et  $AmO_2$  dans la phase Orthorhombique 62-Pnma.....73**

## Sommaire détaillé

---

**Tableau (.IV.8.): Les pressions de transition  $P_t$ (GPa) calculées pour les composés  $CeO_2$ ,  $PrO_2$ ,  $PaO_2$  et  $AmO_2$ .....79**

**Tableau (.IV.9.):les paramètres du réseau  $a_0$ (Å), les modules de compressibilité  $B_0$ (GPa), leurs premières dérivées  $B_0'$  du composé  $CeO_2$ , calculées par la GGA, LSDA, GGA+U et LSDA+U comparés avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques.....88**

**Tableau (.IV.10.) : les paramètres du réseau  $a_0$ (Å), les modules de compressibilité  $B_0$ (GPa) ,leurs premières dérivées  $B_0'$  et les différences totales d'énergies  $\Delta E_{(AFM-FM)}$  entre la phase Antiferromagnétique(AFM-I) et la phase Ferromagnétique (FM) du composé  $PrO_2$ , calculés par la GGA, LSDA, GGA+U et LSDA+U comparés avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques.....88**

**Tableau (.IV.11.) : les paramètres du réseau  $a_0$ (Å), les modules de compressibilité  $B_0$ (GPa),leurs premières dérivées et les différences totales d'énergies  $\Delta E_{(AFM-FM)}$  entre la phase Antiferromagnétique(AFM-I) et la phase Ferromagnétique (FM) du composé  $PaO_2$  calculés par la GGA, LSDA, GGA+U et LSDA+U comparés avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques.....89**

**Tableau (.IV.12.) : les paramètres du réseau  $a_0$ (Å), les modules de compressibilité  $B_0$ (GPa) ,leurs premières dérivées  $B_0'$  et les différences totales d'énergies  $\Delta E_{(AFM-FM)}$  entre la phase Antiferromagnétique(AFM-I) et la phase Ferromagnétique (FM) du composé  $AmO_2$ , calculés par la GGA, LSDA, GGA+U et LSDA+U comparés avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques.....90**

**Tableau (.IV.13.) : les différentes énergies ( $\Delta E$ ) entre la phase AFM-I et FM, Le moment magnétique ( $\mu_B$ ) et le gap d'énergie ( $E_g$ ) des composés  $AO_2$  ( $A=Ce, Pr, Pa, Am$ ) en utilisant différentes approximations.....97**

# *Introduction Générale*



### *Introduction générale*

Les calculs de structures électroniques effectués par les physiciens du solide ont d'abord constitué un outil très efficace de compréhension des relations existant entre structures cristallographiques et propriétés physico-chimiques.

Pour mieux comprendre les propriétés structurales, magnétiques et électroniques, des matériaux, il est nécessaire d'étudier le milieu physique dans lequel se déplacent les électrons, En d'autres termes, ceci revient à connaître comment sont disposés les atomes et les molécules à l'intérieur du solide. En effet, pour comprendre le fonctionnement est prévoir les performances des dispositifs, il est nécessaire d'étudier la structure énergétique correspondante à ce milieu.

D'un point de vue théorique, de nombreuses méthodes ont été adoptées pour le calcul des structures électroniques et d'accéder aux propriétés magnétiques.

Il y'a trois types des méthodes de calcul, soit les méthodes empiriques qui utilisent l'expérience pour trouver les valeurs des paramètres ou en employant des modèles des calculs semi- empiriques qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas déterminées expérimentalement et qui permettent d'étudier également des systèmes complexes et les méthodes ab-initio (de premier principe) qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour les calculs des propriétés des systèmes très complexes.

A nos jours, avec ces progrès théoriques, il est possible d'effectuer des calculs avec une grande exactitude basée sur la modélisation et la simulation numérique. Ce genre de développement se fait au niveau de l'ordinateur.

Les méthodes ab-initio utilisent les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger et qui sont limitées par la taille du système à étudier, qui permettent de déterminer avec précision les propriétés structurales, magnétiques, élastiques et optoélectroniques.

## *Introduction générale*

---

Parmi les méthodes ab-initio les plus connues et les plus utilisables, on cite la méthode des ondes planes augmentées linearisées à potentiel total plus orbitales locales (FP-LAPW+lo) utilisée pour le calcul des propriétés physiques des matériaux. Elle est restée de loin la plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années. D'ailleurs, son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes. Elle est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

De manière générale, l'utilisation de la (FP-LAPW+lo) pour ce travail s'effectue d'abord à travers l'optimisation de structures et les calculs d'énergies totales, réalisés dans le but de connaître la stabilité d'une phase et de confronter les résultats du calcul à l'expérience. L'intérêt principal de l'étude réside ensuite dans l'analyse des densités d'états, des dispersions de bandes, des populations électroniques, afin de permettre une interprétation physique des propriétés, interprétation qui consiste un premier pas vers une amélioration de ces propriétés.

Notre travail consiste à étudier les propriétés des matériaux à base d'oxydes de type fluorite sont les dioxydes des lanthanides  $\text{LnO}_2$  ( $\text{CeO}_2$  et  $\text{PrO}_2$ ) et les dioxydes des actinides  $\text{AnO}_2$  ( $\text{PaO}_2$  et  $\text{AmO}_2$ ) formant un ensemble de matériaux intéressants et importants à cause de leurs différentes applications industrielles et microélectroniques. Ils sont largement utilisés dans les catalyseurs d'échappement d'automobiles, en raison de sa capacité d'absorber et dégager de l'oxygène sous les conditions oxydantes et réductrices.

Pendant longtemps, le rôle des états  $4f$  ( $5f$ ) dans la détermination de la nature de la structure électronique du Ce, Pr, Pa et Am était mal compris. En utilisant la méthode FP-LAPW+lo nous avons montré que la méthode LSDA (GGA) +U permet une meilleure compréhension de la structure électronique du Ce, Am, Pa et Pr, ce qui pourrait encourager l'étude de la structure électronique des autres Lanthanides et actinides et nous pousse d'étudier les composés contenant ces éléments comme les dioxydes des lanthanides et les dioxydes des actinides. La représentation de notre travail se divise en quatre chapitres.

## *Introduction générale*

---

Nous avons commencé par une introduction générale qui explique brièvement les types des méthodes de calcul, l'importance technologique des dioxydes des lanthanides et des dioxydes des actinides et l'utilisation LSDA+U et la GGA+U pour trouver les propriétés réelles de ce type de composés

Dans le premier chapitre, nous avons exposé des généralités sur les propriétés fondamentales des actinides et des lanthanides et les structures cristallographiques des oxydes  $AO_2$  ( $A = Ce, Pr, Pa$  et  $Am$ ), leurs propriétés physiques et leurs domaines d'applications.

La deuxième partie rappelle le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que le principe de la méthode FP-LAPW+lo.

Le troisième chapitre est consacré au magnétisme, dans ce dernier nous avons présenté des généralités sur le magnétisme, cité les différents types de magnétisme et nous avons terminé ce chapitre par la description des propriétés magnétiques des terres rares et des actinides (éléments ayant l'orbitale  $f$ ).

Le quatrième chapitre représente une application directe de la DFT et la DFT +U aux matériaux  $AO_2$  ( $A = Ce, Pr, Pa$  et  $Am$ ) dans les états paramagnétiques, ferromagnétiques et Antiferromagnétiques.

I. déterminer les structures les plus stables à partir d'une étude de premier principe, basée sur la méthode FP-LAPW +lo.

II. trouver l'effet de l'élément du cation A ( $A = Ce, Pr, Pa, Am$ ) et la pression hydrostatique sur la distorsion structurale d'une part, et sur les propriétés électroniques et magnétiques d'autre part.

III. prouver le rôle important de l'approximation LSDA+U ou GGA+U sur les propriétés des matériaux fortement corrélés (contiennent des états  $f$  localisés).

Enfin, une conclusion générale qui englobe tous les résultats importants trouvés dans cette étude.

*Présentation  
des matériaux étudiés*

#### Introduction

Dans ces dernières années les efforts ont augmenté pour étudier les propriétés physicochimiques des actinides et des Lanthanides, les propriétés chimiques des éléments  $4f$  et  $5f$  sont très semblables, rendant leur séparation difficile [1]. Les propriétés spectroscopiques, électroniques et magnétiques particulières des lanthanides permettent leur utilisation dans de nombreux domaines en tant que catalyseurs, son des magnétiques, marqueurs ou matériaux luminescents. Dans ce cadre, après avoir passé en revue quelques exemples de développements récents pour diverses applications, nous aborderons le domaine qui nous intéresse tout particulièrement, à savoir les applications de la luminescence des lanthanides et Actinides. Les technologies actuelles telles que les écrans plats à plasma ou les téléphones portables nécessitent des dispositifs luminescents plus versatiles et performants, qui demandent une faible énergie d'excitation.

En ce sens, l'incorporation de complexes de lanthanides dans différents types de matrices est d'un grand intérêt pour le développement de nouveaux dispositifs optoélectroniques. En raison de leurs caractéristiques structurales et électroniques, les oxydes de terres rares ont été largement utilisés en catalyse hétérogène pour améliorer la réactivité, la sélectivité et la stabilité thermique des catalyseurs [2,3]. L'introduction des atomes de lanthanides dans la charpente peut créer des structures originales et peuvent donner de nouvelles propriétés dues à leurs interactions électroniques  $f-f$ , en l'occurrence, les propriétés optiques.

Du fait du contrôle difficile de la coordination des ions Ln (III), La chimie de ces derniers à longterm a été délaissée et les systèmes polymétalliques à base d'éléments  $f$  restent encore peu nombreux. Cependant les nombreuses applications éventuelles de ces complexes en chimie des matériaux (convertisseurs de lumière) [4,5], et aussi en imagerie médicale [6,7], biologie (catalyse de l'hydrolyse de l'ADN et de l'ARN) [8, 9,10], en catalyse asymétrique [11, 12] et dans le retraitement du combustible nucléaire (séparation actinide/lanthanide)[13,14].

# Chapitre I

---

## Présentation des matériaux étudiés

### 1.1. Etudes des Lanthanides et Actinides

Le bloc-*f* du tableau périodique, présenté en **Figure (.I.1.)**, est constitué de deux séries : la série des lanthanides et celles des actinides. Ces deux lignes sont caractérisées respectivement par la présence et le remplissage progressif des orbitales 4*f* et 5*f* des éléments qui les constituent. Ainsi, la série des lanthanides [Xe] 4*f*<sup>*n*</sup> 5*d*<sup>1</sup>6*s*<sup>2</sup> commence par le Lanthane (La), de configuration électronique 4*f*<sup>0</sup> et se poursuit jusqu'au Lutétium (Lu), de configuration 4*f*<sup>14</sup>. De la même manière, les actinides possèdent des configurations [Rn] 5*f*<sup>*n*</sup> 6*d*<sup>2</sup>7*s*<sup>2</sup> allant de la 5*f*<sup>0</sup> de l'Actinium (Ac) à la 5*f*<sup>14</sup> du Lawrencium (Lr).

### 1.2. Les éléments-*f*

L'utilisation des éléments-*f* a été longtemps restreinte aux domaines fermés du nucléaire : la défense et l'énergie. Au cours de ces dernières années, on les retrouve dans de nombreuses applications en l'imagerie médicale (agents de contraste pour l'Imagerie par Résonance Magnétique, marqueurs luminescents pour les protéines), la catalyse en synthèse organique, les diodes organiques électroluminescentes et bien sûr la chimie nucléaire (retraitement, stockage, toxicologie). En dernière années, la recherche fondamentale a révélé que les lanthanides et les actinides sont très différents des métaux de transitions. Ils ont des propriétés physico-chimiques particulières, fortement liées à leur nature intrinsèque, ils ont une grande importance dans la chimie des éléments

Tous les lanthanides, mis à part le Prométhium (Pm), possèdent des isotopes stables présents dans la nature. A l'inverse, tous les actinides étant radioactifs et toxiques, seuls le Thorium (Th), l'Uranium (U) et le Protactinium (Pa) ont des demi-vies suffisamment longues pour exister sous forme de minerai dans la croûte terrestre. Les autres éléments de la série sont des produits issus du cycle du combustible nucléaire, tels que l'Américium (Am) ou le Curium (Cm) ou de la recherche nucléaire comme le Berkélium (Bk). Ils ont des temps de demi-vie faibles, ce qui les rend peu accessibles à la recherche expérimentale. La plupart des expériences ont été menées sur le Thorium ou l'Uranium.

# Chapitre I

## Présentation des matériaux étudiés

Le tableau périodique des éléments est présenté ci-dessous, avec les séries des lanthanides et actinides indiquées à gauche. Les éléments sont classés par numéros atomiques (Z) et sont colorés par groupes.

1																	18																																																													
1	H hydrogène																	He hélium																																																												
2	Li lithium	Be béryllium											B bore	C carbone	N azote	O oxygène	F fluor	Ne néon																																																												
3	Na sodium	Mg magnésium											Al aluminium	Si silicium	P phosphore	S soufre	Cl chlore	Ar argon																																																												
4	K potassium	Ca calcium	Sc scandium	Ti titane	V vanadium	Cr chrome	Mn manganèse	Fe fer	Co cobalt	Ni nickel	Cu cuivre	Zn zinc	Ga gallium	Ge germanium	As arsenic	Se sélénium	Br brome	Kr krypton																																																												
5	Rb rubidium	Sr strontium	Y yttrium	Zr zirconium	Nb niobium	Mo molybdène	Tc technétium	Ru ruthénium	Rh rhodium	Pd palladium	Ag argent	Cd cadmium	In indium	Sn étain	Sb antimoine	Te tellure	I iode	Xe xénon																																																												
6	Cs césium	Ba barium	lanthanides 57-71	Hf hafnium	Ta tantalum	W tungstène	Re rhenium	Os osmium	Ir iridium	Pt platine	Au or	Hg mercure	Tl thallium	Pb plomb	Bi bismuth	Po polonium	At astate	Rn radon																																																												
7	Fr francium	Ra radium	actinides 89-103	Rf rutherfordium	Db dubnium	Sg seaborgium	Bh bohrium	Hs hassium	Mt meitnérium	Ds darmstadtium	Rg roentgenium	Cn copernicium	Uut ununtrium	Fl flérovium	Uup ununseptium	Lv livermorium	Uus ununseptium	Uuo ununoctium																																																												
	<table border="1"> <tr> <td>138,9054</td> <td>140,116</td> <td>140,9076</td> <td>144,242</td> <td>145</td> <td>150,36</td> <td>151,964</td> <td>157,25</td> <td>158,9253</td> <td>162,500</td> <td>164,9303</td> <td>167,258</td> <td>168,9342</td> <td>173,054</td> <td>174,9668</td> </tr> <tr> <td>La lanthane</td> <td>Ce cérium</td> <td>Pr praseodyme</td> <td>Nd néodyme</td> <td>Pm prométhium</td> <td>Sm samarium</td> <td>Eu europium</td> <td>Gd gadolinium</td> <td>Tb terbium</td> <td>Dy dysprosium</td> <td>Ho holmium</td> <td>Er erbium</td> <td>Tm thulium</td> <td>Yb ytterbium</td> <td>Lu lutécium</td> </tr> <tr> <td>227</td> <td>232,0380</td> <td>231,0358</td> <td>238,0289</td> <td>237</td> <td>244</td> <td>243</td> <td>247</td> <td>247</td> <td>251</td> <td>252</td> <td>257</td> <td>258</td> <td>259</td> <td>262</td> </tr> <tr> <td>Ac actinium</td> <td>Th thorium</td> <td>Pa protactinium</td> <td>U uranium</td> <td>Np néptunium</td> <td>Pu plutonium</td> <td>Am américium</td> <td>Cm curium</td> <td>Bk berkélium</td> <td>Cf californium</td> <td>Es einsteinium</td> <td>Fm fermium</td> <td>Md mendelevium</td> <td>No nobélium</td> <td>Lr lawrencium</td> </tr> </table>																		138,9054	140,116	140,9076	144,242	145	150,36	151,964	157,25	158,9253	162,500	164,9303	167,258	168,9342	173,054	174,9668	La lanthane	Ce cérium	Pr praseodyme	Nd néodyme	Pm prométhium	Sm samarium	Eu europium	Gd gadolinium	Tb terbium	Dy dysprosium	Ho holmium	Er erbium	Tm thulium	Yb ytterbium	Lu lutécium	227	232,0380	231,0358	238,0289	237	244	243	247	247	251	252	257	258	259	262	Ac actinium	Th thorium	Pa protactinium	U uranium	Np néptunium	Pu plutonium	Am américium	Cm curium	Bk berkélium	Cf californium	Es einsteinium	Fm fermium	Md mendelevium	No nobélium	Lr lawrencium
138,9054	140,116	140,9076	144,242	145	150,36	151,964	157,25	158,9253	162,500	164,9303	167,258	168,9342	173,054	174,9668																																																																
La lanthane	Ce cérium	Pr praseodyme	Nd néodyme	Pm prométhium	Sm samarium	Eu europium	Gd gadolinium	Tb terbium	Dy dysprosium	Ho holmium	Er erbium	Tm thulium	Yb ytterbium	Lu lutécium																																																																
227	232,0380	231,0358	238,0289	237	244	243	247	247	251	252	257	258	259	262																																																																
Ac actinium	Th thorium	Pa protactinium	U uranium	Np néptunium	Pu plutonium	Am américium	Cm curium	Bk berkélium	Cf californium	Es einsteinium	Fm fermium	Md mendelevium	No nobélium	Lr lawrencium																																																																

Figure (.I. 1.): Tableau périodique des éléments

### I.3. La classification des éléments f

#### I.3.1. Lanthanides (Ln) ou bien les terres rares

Les lanthanides sont devenus en quelques années des éléments importants par l'originalité de leurs propriétés et les applications spécifiques que l'on a pu en tirer dans les techniques de pointe (électronique, télévision, magnétisme, catalyse). Le groupe des lanthanides (Ln), est constitué par quinze éléments compris entre le Lanthane ( $Z=57$ ) et Lutécium ( $Z=71$ ) et lorsque celui est complété par le Scandium ( $Z=21$ ) et l'yttrium ( $Z=39$ ), on appelle cette série les Terres Rares en raison des grandes analogies de leurs comportements chimiques. Les lanthanides se divisent en deux groupes: les terres rares légères (La à Sm) et les terres rares lourdes (Eu à Lu). Les éléments  $4f$  occupent dans le tableau périodique une position particulière, puisque ils sont tous réunis dans une même case, ce qui conduit à l'écriture d'une ligne supplémentaire, en dehors de ce tableau *Figure (.I. 1.)*.



## Chapitre I

---

### Présentation des matériaux étudiés

#### 1.3.2. Les actinides (An)

La série chimique des actinides(An) comprend les éléments chimiques du tableau périodique se situant entre l'actinium et le lawrencium, possédant donc un numéro atomique entre 89 et 103 inclus. La série des actinides peut être divisée en deux sous-séries : les actinides légers ( ${}_{90}\text{Th}$  -  ${}_{94}\text{Pu}$ ) et les actinides lourds ( ${}_{95}\text{Am}$  et au-delà) qui présentent des caractéristiques bien distinctes.

Les actinides sont tous des éléments radioactifs et tirent leur nom de l'actinium ( $Z=89$ ). L'uranium et le thorium sont relativement abondants à l'état naturel du fait de la très longue demi-vie de leurs isotopes les plus stables. Les actinides comprennent des éléments artificiels, les transuraniens, plus lourds que l'uranium ; ils sont générés par des captures de neutrons qui n'ont pas été suivies de fissions.

#### 1.4. Propriétés électroniques

Les structures électroniques de La série des lanthanides correspondent au remplissage des orbitales  $4f$  et celles des actinides au remplissage des orbitales  $5f$ . Des similitudes de comportement chimique seront observées entre les éléments des deux familles ayant le même remplissage électronique de la sous-couche  $f$ .

Les orbitales  $f$  dans les lanthanides et les actinides étant des orbitales profondes, elles subissent très peu d'influence de l'environnement. Le couplage spin-orbite est plus important pour ces éléments car ses atomes sont très lourds et il permet l'apparition des nouvelles bandes. Ces dernières en une conséquence sur leur chimie et leur spectroscopie. La couche incomplète  $f$  est interne ce qui fait que ces éléments ont des moments magnétiques bien localisés.

#### 1.5. Degré d'oxydation

Les degrés d'oxydation les plus stables sont ceux pour lesquels la couche  $f$  sera vide, pleine ou à moitié pleine. Le degré d'oxydation (III) prédomine pour toute la série des lanthanides. Cependant, certains lanthanides comme le samarium, l'euporium et l'ytterbium peuvent exister à l'état d'oxydation (II). On notera aussi la possibilité



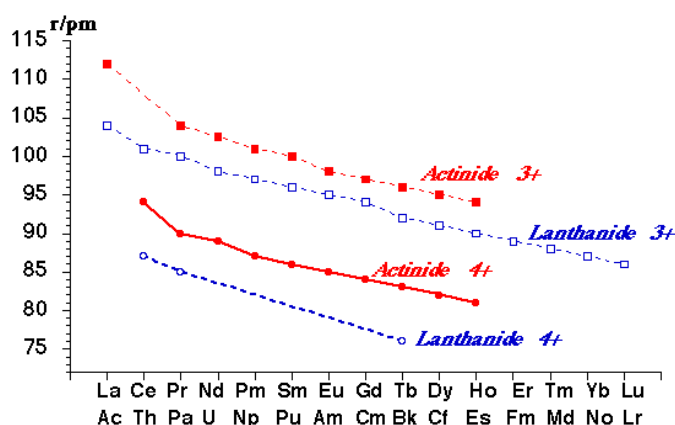
## Chapitre I

### Présentation des matériaux étudiés

d'un état (IV) dans le cas du cérium, du praséodyme et du terbium [15,16]. Pour les actinides, les degrés d'oxydation s'augmentent de (II) à (VII), mais le degré (III) est le plus stable pour l'américium au mendélévium [17]. En effet, le degré d'oxydation le plus stable de l'uranium est +6, par contre, la chimie de coordination de l'ion  $U^{+3}$  est plus délicate, car il est peu stable [18,19]. Np et Pu présentent des degrés d'oxydation stables +5 et +4 [17].

#### I.6. Rayons ioniques

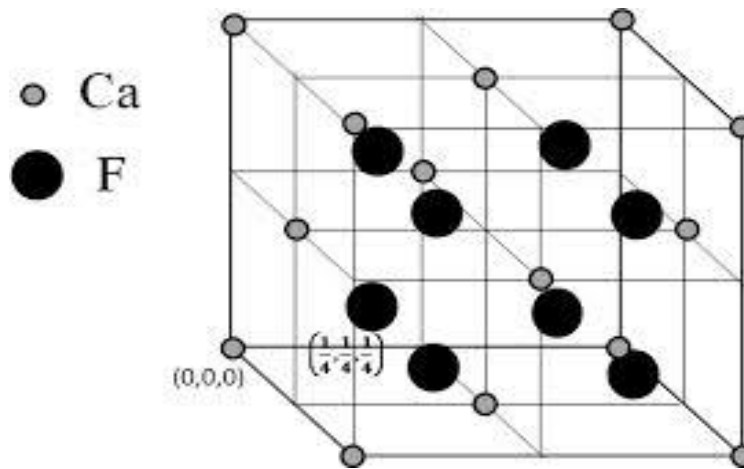
Les deux familles  $4f$  et  $5f$  présentent une décroissance du rayon ionique lorsque le numéro atomique (Z) des éléments augmente pour chaque série, **Figure (I.2.)**. Cette contraction monotone du rayon ionique s'explique par l'augmentation de la charge nucléaire effective lorsqu'un électron est ajouté dans les orbitales  $f$  profondes [20]. L'effet d'écran d'un électron  $4f$  sur un autre électron de valence est faible entraînant une contraction progressive des orbitales  $5s$ ,  $5p$  et  $6s$ ,  $6p$  vers le cœur. Les deux familles Ln(III) et An(III) présentent des rayons ioniques similaires qui varient entre  $0,9\text{\AA}$  et  $1,1\text{\AA}$ , pour un nombre de coordination de 6. La taille des ions n'est donc pas un paramètre permettant de discriminer les deux familles d'éléments  $f$  [21]. Le rayon ionique des actinides est plus élevé que celui des lanthanides.



**Figure (I.2.):** Evolution des rayons ioniques des cations pour les lanthanides et les actinides.

### 1.7. Structure cristalline du dioxyde des Actinides et Lanthanides

Le dioxyde d'Actinides et Lanthanides cristallise dans la structure cristallographique cubique de type fluorine ( $\text{CaF}_2$ ). Le sous-réseau formé par les atomes d'actinides ou lanthanides est cubique à faces centrées de paramètre de maille  $a$ , et les atomes d'oxygène situés aux positions  $(a/4, a/4, a/4)$  et  $(-a/4, -a/4, -a/4)$  forment un réseau cubique, de paramètre de maille  $a/2$  (voir *figure (I.3.)*).



*Figure (I. 3.): Structure cristallographique cubique de type fluorine  $\text{CaF}_2$ .*

### 1.8. Dioxyde d'Actinides et de Lanthanides

Les oxydes de terre rare sont anhydrides basiques et peuvent donc réagir avec les acides et les agents réducteurs forts dans les réactions d'oxydo-réduction. Ils sont des composés contenant au moins un anion d'oxygène et un cation métallique. Ils sont généralement insolubles dans les solutions aqueuses et extrêmement stables qui les rendent utiles dans les structures en céramique. Ce sont des composants qui ont des applications dans les domaines de l'aérospatiale et de l'électrochimie.

L'étude des oxydes de lanthanides et d'Actinides  $[\text{LnO}_2]$  et  $[\text{AnO}_2]$  est devenue très attirantes au cours des dernières années à cause de leurs propriétés optoélectroniques. La raison qui pousse les chercheurs de faire des études théoriques sur ces matériaux pour avoir une meilleure compréhension de leurs structures électroniques. Ces matériaux ont des applications industrielles et technologiques très

divers, tels que les guides d'ondes optiques, les filtres optiques, les condensateurs, le biomédical, l'industrie automobile et l'industrie verrière, Parmi eux, on a choisi les suivants : l'oxyde de cérium( $\text{CeO}_2$ ), l'oxyde de praséodyme ( $\text{PrO}_2$ ), l'oxyde de Protactinium ( $\text{PaO}_2$ ) et l'oxyde d'américium ( $\text{AmO}_2$ ).

#### ***1.8.1. Dioxyde de cérium $\text{CeO}_2$***

Le cérium (Ce) est un métal faisant partie du groupe des lanthanides (terres rares), de numéro atomique  $Z=58$ , a été découvert au début du XIXème siècle en 1803 par le J.J.Berzelius et W.Hisinger. Il possède deux degrés d'oxydation stables: +III et +IV. Deux oxydes peuvent exister  $\text{CeO}_2$  ( $\text{Ce}^{+4}$ ) et  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ce}^{+3}$ ).

##### ***1.8.1.1. Propriétés de $\text{CeO}_2$***

Le dioxyde de cérium, également appelé cérine, cristallise dans une structure cubique de type fluorite ( $\text{CaF}_2$ ), qui ne présente aucun changement cristallographique connue de la température ambiante jusqu'à son point de fusion [22]. Il possède une constante diélectrique élevée ainsi qu'une bonne épitaxie avec le Silicium [23] et une largeur de la bande interdite d'environ 6 eV [24]. La cérine pure, présente une couleur jaune-pâle [25] est due à une légère absorption dans le domaine du visible, L'oxyde de cérium caractérisé par une forte absorption dans l'UV et un indice de réfraction moyen de 2,45 présente au contraire une activité photocatalytique très réduite. La couleur de  $\text{CeO}_2$  est sensible à la présence d'autres lanthanides ; par exemple l'ajout d'une petite quantité de 0,02% de Pr donne une couleur jaune brunâtre [25].Le paramètre de maille du  $\text{CeO}_2$  est  $a=0.541\text{nm}$ . Dans le tableau (.I.1.) on présente quelques propriétés de dioxyde de Cérium.

## Chapitre I

### Présentation des matériaux étudiés

Tableau (.I.1.) : Quelques propriétés chimiques et physiques de la cérine  $CeO_2$

Propriétés	Valeur
Masse molaire	172,12 g/mol
Température de fusion	2750 °C
Température d'ébullition	3500°C
Masse volumique	7,22 g cm <sup>-3</sup>
La chaleur spécifique	460 J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Indice de réfraction	2,1 (Visible) 2,2 (Infrarouge)

#### I.8.1.2. Applications de $CeO_2$

L'oxyde de cérium correspond à un vaste domaine d'étude, en particulier en ce qui concerne leur propriété structurale et électronique et pour ses propriétés catalytiques [26] et son utilisation comme électrolyte de pile à combustible [27,28]. Ses applications technologiques reposent sur sa capacité à stocker et relâcher de l'oxygène. Ces propriétés vis-à-vis de l'oxygène sont la conséquence de la transformation réversible entre la cérine et la forme la plus réduite de l'oxyde de cérium  $Ce_2O_3$  [29]. Suivant les conditions en oxygène, l'oxyde de cérium va relâcher ou incorporer ce dernier. La transformation de  $CeO_2$  en  $Ce_2O_3$  s'accompagne d'une perte de 25 % des atomes d'oxygènes. Cette propriété par laquelle le dioxyde  $CeO_2$  peut absorber et libérer l'oxygène en fonction de sa concentration est désignée par la capacité de stockage d'oxygène (OSC). La cérine ( $CeO_2$ ) a été largement utilisé comme composant nécessaire de catalyseurs automobiles à trois voies (Three Ways Catalysis .TWC) pour éliminer les gaz polluants d'échappement, car elle permet de transformer les trois gaz nocifs que sont le monoxyde de carbone (CO), les oxydes d'azote (NOx) et les hydrocarbures non brûlés (HC) en vapeur d'eau, dioxyde de carbone et azote et un bon agent promoteur dans les processus de réduction et d'oxydation des métaux nobles. Le dioxyde de cérium présente des propriétés optiques intéressantes est capable d'absorber une partie du rayonnement ultra-violet [30,31]. L'oxyde de cérium  $CeO_2$  introduit au cours de la fabrication des verres joue ce rôle. Ce type de verre est utilisé dans la fabrication de la verrerie médicale et les

fenêtres de l'aérospatiale. Il est également considéré comme un matériau prospectif pour des applications microélectroniques dans l'avenir [32]. Le dioxyde de cérium est principalement utilisé dans l'industrie automobile [33], En outre, il a été utilisé comme matériaux de polissage en optique [34]. Les verres plats, les écrans de téléviseurs, les verres de lunettes. Plus récemment, la cérine dopée avec des ions métalliques a révélé de multiples nouvelles propriétés [35].

#### ***1.8.1.3. Des études faites sur les propriétés CeO<sub>2</sub>***

Le dioxyde de cérium fait présentement l'objet d'une recherche très active du fait de ses applications, comme l'occupation de l'orbitale 4f ont été étudiées à l'aide d'un certain nombre de techniques expérimentales, comme les spectroscopies d'absorption des rayons X ainsi que les mesures optiques [36,37]. Certains auteurs, ont conclu que l'orbitale 4f de Ce dans CeO<sub>2</sub> est essentiellement inoccupé et l'ion Ce est dans l'état tétravalent [25]. les propriétés d'absorption de CeO<sub>2</sub> dans l'UV sont donc dues à un transfert de charge entre les orbitales 2p-O et les orbitales 4f-Ce vides dans le cas de Ce<sup>+4</sup>[38].

#### ***1.8. 2. Dioxyde de praséodyme PrO<sub>2</sub>***

PrO<sub>2</sub> est l'un des composés de praséodyme, Le Pr possède 59 électrons, a été découvert en 1885 par le chimiste C.A. von Welsbach. Le praséodyme se dégrade à l'air et brûle à une température de 150 °C pour pouvoir former des oxydes de praséodyme. La structure cristalline de PrO<sub>2</sub> dans les conditions ambiantes est analogue à celle de CeO<sub>2</sub>, c'est la structure fluorite [39]. Le praséodyme présente deux degrés d'oxydation particulièrement stables : III et IV. Deux oxydes peuvent exister PrO<sub>2</sub> et Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

##### ***1.8.2.1. Propriétés de PrO<sub>2</sub>***

Le dioxyde de praséodyme (PrO<sub>2</sub>) est un oxyde radioactif qui a attiré un considérable intérêt.

## Chapitre I

### Présentation des matériaux étudiés

**Tableau (.I.2.) : Quelques propriétés chimiques et physiques du dioxyde de praséodyme  $PrO_2$ .**

Propriétés	Valeur
Masse molaire	172.91 g/mol
Température de fusion	2500 °C

#### ***1.8.2.2. Applications de $PrO_2$***

L'oxyde de praséodyme peut être utilisé comme diélectrique en combinaison avec le silicium. Les verres dopés au praséodyme appelés verre didyme, deviennent jaunes et sont utilisés dans les lunettes pour soudeur parce qu'ils bloquent les radiations infrarouges. On utilise aussi l'oxyde de praséodyme pour colorer en jaune le verre et la céramique où on utilise aussi un mélange brun foncé d'oxydes de praséodyme (III et IV) : le  $Pr_6O_{11}$ , Il est principalement utilisé comme additif dans les glaçures céramiques jaunes et comme première matériaux dans Re alliages d'aimants permanents, aussi les applications optiques. Ils sont généralement insolubles dans les solutions aqueuses et extrêmement stable qui les rend utiles dans les structures en céramique aussi simples que la production de bols en argile à l'électronique de pointe et des composants légers de structure dans l'aérospatiale et les applications électrochimiques tels que les piles à combustible dans lesquels ils présentent une conductivité ionique. En raison de sa constante diélectrique élevée et une bonne épitaxie de Si, il est également considéré comme un matériau potentiel pour remplacer  $SiO_2$ .

#### ***1.8.2.3. Des études faites sur les propriétés de $PrO_2$ .***

Le dioxyde de praséodyme ( $PrO_2$ ) présente un ordre antiferromagnétique de type-I au-dessous de la température Néel  $T_N = 14K$  avec un très faible moment magnétique de  $0,6 \mu B$  (magnéto de Bohr) [40]. Ceci explique la présente intensive attention attirée sur cet oxyde.  $PrO_2$  possède deux phases différentes, phase cubique de type fluorine de calcium ( $CaF_2$ ) [groupe d'espace  $Fm3m (2 2 5)$ ] [B1] et phase

orthorhombique de type  $\alpha$ - $\text{PbCl}_2$  [groupe d'espace  $\text{Pnma}$  (6 2)] [B2]. Dans  $\text{PrO}_2$ , une transition de phase structurale induite par la pression de la phase fluorite cubique vers une phase orthorhombique similaire à celle de  $\text{ThO}_2$  a été observée [41,42]. Les études spectroscopiques telles que la réflectivité optique au niveau de cœur de la photoémission et la spectroscopie de fluorescence ont été effectuées pour  $\text{PrO}_2$  par plusieurs groupes expérimentateurs [43,44]. Comme l'occupation de la liaison orbitale et 4f, a été étudié par un certain nombre de techniques expérimentales, y compris Spectroscopie d'absorption des rayons X [45]. Plusieurs travaux sont effectués par des chercheurs pour répondre à la question concernant la nature des liaisons de ce matériau [40].

#### ***1.8.3. Dioxyde de protactinium $\text{PaO}_2$***

$\text{PaO}_2$  est l'un des composés de protactinium. Le protactinium est un élément chimique de symbole Pa et de numéro atomique 91 et de masse atomique 231,04, Cette masse atomique reflète la prépondérance des isotopes naturels  $^{231}\text{Pa}$  et  $^{234}\text{Pa}$ , a été découvert en 1913 par Otto Hahn et Lise Meitner,

##### ***1.8.3.1. Propriétés de $\text{PaO}_2$***

Protactinium est le premier élément de la série des actinides avec un électron 5f [46], Le matériau  $\text{PaO}_2$  est fortement corrélé. La largeur de sa bande interdite est d'environ 3,48 eV [47] et Masse molaire 263.03468 g/mol, en utilisant l'approche GGA+U avec  $U = 2,0$  eV.

##### ***1.8.3.2. Applications de $\text{PaO}_2$***

Pa et son oxyde sont utilisés dans les scintillateurs pour détecter les rayons X, pour la datation radioactive, dans des tubes à rayons cathodiques avec une fluorescence verte brillante, comme diélectriques à haute température pour des condensateurs en céramique, dans des armes nucléaires (utilisé comme support dans les réactions nucléaires en chaîne) etc. [48] à savoir leur toxicité élevée et de leur nature radioactive et leur disponibilité limitée. Ce matériau se trouve principalement en tant que sous-produit des réactions nucléaires. De plus, ces matériaux sont

fortement corrélés, La compréhension des propriétés électroniques et structurales est primordiale pour exploiter et contrôler ce matériau de manière optimale.

#### ***1.8.3.3. Des études faites sur les propriétés de $\text{PaO}_2$***

Dans certains composés ( $\text{PaO}_2$ ,  $\text{UO}_2$ ,  $\text{NpO}_2$ ,  $\text{PuO}_2$ ), la présence d'électrons  $5f$  conduit à une description incorrecte des propriétés structurales et électroniques en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [49–54]. La proche DFT +U (les approximations de la densité locale (LDA) +U et du gradient généralisé (GGA) +U)) a été employée pour corriger efficacement un grand nombre des lacunes observées dans cette classe de matériaux parmi ces lacunes on cite la bande interdite [55–57]. Cette approche introduit une place pour les termes U d'Hubbard U et J de Hund, Dudarev S L, et al [58] combiné ces deux termes dans le formalisme invariant par rotation en un seul terme  $U_{\text{eff}} = U + J$ . Prodan et al [59] Ont utilisé l'approche hybride de la densité fonctionnelle pour étudier les dioxydes d'actinides et ont obtenu une bande de 1,4 eV pour  $\text{PaO}_2$ . Le paramètre d'Hubbard U pour donner une bonne description de la  $\text{PaO}$  et  $\text{PaO}_2$  a été mesuré par K. O. Obodo et al [47]. Ils ont calculé les propriétés élastiques de la phase antiferromagnétique de type-I par la méthode PAW; les calculs ont été effectués avec l'approximation du gradient généralisé GGA et GGA+U. à l'aide de logiciel VASP (Vienna Ab-initio Simulation package).

#### ***1.8.4. Dioxyde d'américium $\text{AmO}_2$***

Le dioxyde d'américium est un composé chimique de formule  $\text{AmO}_2$  composé d'un élément artificiel Am 'Americium' est l'un des composés qui fait partie d'une série d'éléments lourds découverts depuis 1940.  $\text{AmO}_2$ , c'est un solide cristallin de couleur noire qui se décompose à  $1000^\circ\text{C}$ . Il a une masse volumique de  $11680 \text{ kg/m}^3$ . La dépendance détaillée des spectres de  $\text{AmO}_2$  à la température montre que ce dernier à un comportement antiferromagnétique à  $\sim 8 \text{ K}$ . L'isotope Am 241 du dioxyde d'américium possède une puissance spécifique de  $9\text{W/kg}$  avec une période radioactive de 432,2ans — contre  $390\text{W/kg}$  et 87,74 ans pour le dioxyde de plutonium 238.



#### 1.8.4.1. Propriétés d'AmO<sub>2</sub>

Dioxyde américium (AmO<sub>2</sub>) présentent des propriétés intéressantes telles que le potentiel élevé d'oxygène [60,61] et le magnétisme à basse température [62]. La largeur de la bande interdit d'AmO<sub>2</sub> est formée entre les états 5*f*-Am et O-2*p* du composé [63]. L'américium présente deux degrés d'oxydation particulièrement stables : III et IV. Deux oxydes peuvent exister AmO<sub>2</sub> et Am<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les propriétés magnétiques de l'AmO<sub>2</sub> ont été étudiées en utilisant la résonance magnétique nucléaire (RMN) [62].

**Tableau (.I.3.) : Quelques propriétés chimiques et physiques du dioxyde américium AmO<sub>2</sub>**

Propriétés	Valeur
Masse molaire	275 g/mol
Température de fusion	1000 °C
Masse volumique	11680 Kg. m <sup>-3</sup>

#### 1.8.4.2. Applications d'AmO<sub>2</sub>

La plupart des modèles de détecteurs de fumée contiennent une petite quantité de <sup>241</sup>Am, sous forme d'oxyde AmO<sub>2</sub> dont les émissions alpha alimentent une chambre d'ionisation. (L'oxyde d'américium IV de formule AmO<sub>2</sub> est utilisé dans le détecteur des fumées par ionisation qui sont interdits en France depuis 2011).

#### 1.8.4.3. Des études faites sur les propriétés d'AmO<sub>2</sub>

Les dioxydes d'américium et de curium ont été préparés en chauffant les sels d'oxalate, obtenus par précipitation dans l'air [64]. Pour AmO<sub>2</sub> les sels d'oxalate ont été chauffés à 1000<sup>0</sup> C et ensuite refroidis à l'air [64]. Au moment de l'étude, le produit avait une structure fluorite avec un paramètre de maille de a<sub>0</sub> =5.1391 Å [65] qui est légèrement élargi en raison de l'auto-irradiation. Dans AmO<sub>2</sub> une transition de phase antiferromagnétique prospectifs est observée à 8,5 K [66], cependant, aucun moment magnétique a été observée dans Mössbauer ni dans la diffusion de neutrons mesurés

## *Chapitre I*

---

### *Présentation des matériaux étudiés*

[67,68]. L'empreinte de ce dioxyde est similaire à celle obtenue dans des études antérieures de  $\text{NpO}_2$ . Le comportement de phase à haute pression d'américium et de curium dioxydes a été étudié en utilisant des cellules à enclumes de diamant (CED) et de diffraction des rayons X [64].

L'effet du couplage spin-orbite (SOC) sur la structure électronique de dioxyde d'américium a été étudié par la méthode DFT + U en 2013 [69], et ils ont donné une bonne description des propriétés d' $\text{AmO}_2$ . Leurs résultats montrent clairement qu'il avait un gap à 0.7eV (LDA+U) et 1.0 eV (GGA+U). Ces valeurs sont en bon accord avec les résultats expérimentaux [70].

## Références

- [1]. Silva. R. J ; Nitsche. H ; Radiochim ; 70/71. 377; Acta (1995); Choppin. G. R; Nash. K.L; Radiochim. 70/71. 225; Acta (1995).
- [2]. A.Maitra, I.Campbell, R.Tyler Applied Catalysis A,General,85, 1,27-46. (1992).
- [3]. B.Yingli, Z. Kaiji, J.Yutao, T.Chiwen, Y.Xiangguong, Applied Catalysis, 39, C, 185-190. (1988).
- [4]. J-C. bunzli, C. Piguet; Chem. Soc. Rev; 34, 1048(2005).
- [5].N.Sabbatini, M. Guardigli et J.-M. Lehn, Coord.Chem. Rev.,123,201–228 (1993).
- [6]. V.W.W.Yam et K.K.W.Lo, Coord. Chem. Rev., 184,157-240 (1999).
- [7]. D.Parker et J. A. G.Williams, J.Chem. Soc.,Dalton Trans.,3613-3628(1996).
- [8]. E.L. Hegg et J. N. Burstyn, Coord. Chem. Rev., 173, 133–165(1998).
- [9]. T. Shiiba, K. Yonezawa, N. Takeda, Y. Matsumoto, M. Yashiro et M. Komiyama, J.Mol. Catal., 84, L21-L25(1993).
- [10]. J. R. Morrow, L. A. Buttrey, V. M. Shelton et K. A. Berback, J. Am. Chem. Soc., 114,1903-1905(1992).
- [11].K. Mikami, M. Terada et H. Matsuzawa, Angew. Chem. Int. Ed., 41, 3554-3571,(2002).
- [12]. H. C. Aspinall, Chem. Rev., 102, 1807-1850(2002).
- [13]. R. Wietzke, M. Mazzanti, J.-M. Latour, J. Pécaut, P.-Y. Cordier et C. Madic, Inorg.Chem., 37, 6690-6697(1998).
- [14]. H. H. Dam, D. N. Reinhoudt et W. Verboom, Chem. Soc. Rev; 36, 367-377 (2007).
- [15]. N. Kaltsoyannis and P. Scott, The f elements, Oxford University Press,Oxford, (1999).
- [16]. Lanthanide and Actinide Chemistry, S. Cotton John Wiley & Sons, Ltd, (2006).
- [17]. Pierre Vitorge. Chimie des actinides. Pierre Vitorge. Chimie des actinides.
- [18]. Dalton Trans, 2501, (2006).
- [19]. W.J. Evans, S.A. Kozimor, Coordination Chemistry Reviews 250, (2006), 911.
- [20]. Quadrelli. E. A; Inorg Chem; 167-169; 41; (2002); Pitzer. K. S; Acc. Chem. Res; 271- 276; 12; (1979).
- [21]. Choppin. G. R; Rizkalla. E. N; In Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths; Vol 18; Lanthanides Actinides Chemistry ; Gschneider. K. A; Eyring.Jr. L; Choppin. G.R; and Lander. G.H; Elsevier Science; chap 128; (1994); Shannon.R. D; Acta Cryst; 751-767; A32; (1976).
- [22]. J. Li, T. Ikegami, T. Mori, Acta Mater. 2221–2228, 52 (2004).
- [23]. N. V. Skorodumova, R. Ahuja, S. I. Simak, I. A. Abrikosov, B. Johansson, B. I.Lundqvist, Phys. Rev. B. 64 (2001) 115108.

## Chapitre I

### Présentation des matériaux étudiés

---

- [24]. E. Wuilloud, B. Delley, W.-D. Schneider, and Y. Baer, *Phys. Rev. Lett.* 53, 202-205 (1984).
- [25]. M.Mogensen, N.Sammes, G.A.Tompsett, *Solid State Ionics* 129, (2000) 63-94.
- [26]. A.Boudjemline, L. Louail, Mazharul M. Islam, B. Diawara, *Computational Materials Science* 50, 2280–2286(2011).
- [27]. J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani, *Catal.Today* 50,285-298(1999).
- [28]. M. S. Dresselhaus, I. L. Thomas, *Nature (London)* 414, 332. (2001).
- [29]. Skorodumova N V, Simak S I, Lundqvist B I, Abrikosov I A et Johansson B, *Physical Review Letters*, 89(16), 166601 (2002).
- [30]. S.Tnunekawa, T. Fukuda, A. Kasuya, *J. Appl. Phys.* 87, 1318-1321(2000).
- [31]. S.Tnunekawa, J.-T. Wang, Y. Kawazoe,A. Kasuya, *J. Appl. Phys.* 94, 3654-3656 (2003).
- [32]. T. Yamamoto, H. Momida, T. Hamada, T. Uda, T. Ohno, *Thin Solid Film.*486 (2005) 136.
- [33]. Y. Zhang, S. Anderson, M. Muhammed; *Applied catalysis B: Environmental* 6 ,325(1995).
- [34]. V.D. Kosynkin, A.A. Arzgatkina, E.N. Ivanov, M.G. Chtoutsu, *J. Alloys Compd.* 39 ,1023(2000).
- [35]. Chuanhui Xia, Chenguo Hu, Peng Chen , Buyong Wan, Xiaoshan He, Yongshu Tian;“Magnetic properties and photoabsorption of the Mn-doped CeO<sub>2</sub> nanorods”; *Materials Research Bulletin* 45 (2010) 794–798.
- [36]. F. Marabelli, P. Wachter, *Phys. Rev. B* 36 ,1238(1987).
- [37]. A. Fujimori, *Phys. Rev. B* 27 ,3992(1983).
- [38]. L.Sronek.These de l'université de Boderaux 1 (2007).
- [39].W. H. Zachariasen, *Phys. Rev.* 73, 1104-1105(1948).
- [40]. S. Kern, C.-K. Loong, J. Faber, Jr and G. H. Lander, *Solid Stat. Comm.* 49, 295 (1984).
- [41]. L.-G. Liu, *Earth Planet. Sci. Lett.* 49 ,166(1980).
- [42].L. Gerward, J. Staun Olsen, L. Petit, G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, A.Svane, J. *Alloys Compd.* 400 ,56(2005).
- [43]. A. Bianconi, A. Kotani, K. Okada, R. Giorgi, A. Gargano, A. Marcelli,*Phys. Rev. B* 38 ,3433(1988).
- [44]. S.M. Butorin, L.-C. Duda, J.-H. Guo, N. Wassadahl, J. Nordgren, M.Nakazawa, A. Kotani, *J. Phys. Condens. Matter* 9,8155 (1997).
- [45]. H. Ogasawara, A. Kotani, K. Okada, B.T. Thole, *Phys. Rev. B* 43 ,854(1991).
- [46]. Moore K T and van der Laan G , *Nature of the 5f states in actinide metals Rev. Mod. Phys.*81 235–95 (2009).
- [47]. K O Obodo and N Chetty, *J. Phys.: Condens. Matter* 25 ,145603 (2013).

## Chapitre I

### *Présentation des matériaux étudiés*

---

- [48]. Morss L R, Edelstein N M and Fuger J , The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements (The Netherlands:Springer) (2010).
- [49]. Brooks M S S, Calestani G, Spirlet J C, Rebizant J, Muller W, Fournier J M and Blaise A f-Electron contribution to bonding in protactinium compounds *Physica B* 102B 84–7(1980).
- [50]. Shick A B, Janičs V and Oppeneer P M Effect of Coulomb correlations on the electronic structure of PuCoGa<sub>5</sub> *Phys. Rev. Lett.* 94 016401 (2005).
- [51]. Loschen C, Carrasco J, Neyman K and Illas F , First-principles LDA + U and GGA + U study of cerium oxides: dependence on the effective U parameter *Phys. Rev. B* 75 1-8(2007).
- [52]. Wang B-T, Shi H, Li W and Zhang P , First-principles LDA + U and GGA + U study of neptunium dioxide *Phys. Rev. B* 81 045119(2010).
- [53]. Islam M F and Ray A K , A LDA + U study of the photoemission spectra of the double hexagonal close packed phases of Am and Cm *Solid State Commun.* 150 938–42(2010).
- [54]. Söderlind P, Kotliar G, Haule K, Oppeneer P M and Guillaumont D , Computational modeling of actinide materials and complexes *MRS Bull.* 35 883-9(2010).
- [55]. Anisimov V I, Zaanen J and Andersen O K , Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I *Phys. Rev. B* 44 943-54 (1991).
- [56] Liechtenstein A I, Anisimov V I and Zaanen J , Density-functional theory and strong interactions: orbital ordering in Mott–Hubbard insulators *Phys. Rev. B* 52 5467–71(1995).
- [57] Anisimov V I, Aryasctiawan F and Liechtenstein A I , First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated first-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA + U method *J. Phys.: Condens. Matter* 767 767-808(1997).
- [58] Dudarev S L, Botton G A, Savrasov S Y, Humphreys C J and Sutton A P , Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: an LSDA + U study *Phys. Rev. B* 57 1505–9(1998).
- [59]. Prodan I D, Scuseria G E and Martin R L , Covalency in the actinide dioxides: systematic study of the electronic properties using screened hybrid density functional theory *Phys. Rev. B* 76 033101(2007).
- [60]. M. Osaka, I. Sato, T. Namekawa, K. Kurosaki, S. Yamanaka, J. *Alloys Compd.* 397 (2005) 110.
- [61]. D. Prieur, P.M. Martin, A. Jankowiak, E. Gavilan, A.C. Scheinost, N. Herlet, P. Dehaut, P. Blanchart, *Inorg. Chem.* 50 ,12437 (2011).
- [62]. Y. Tokunaga, T. Nishi, S. Kambe, M. Nakada, A. Itoh, Y. Homma, H. Sakai, H. Chudo, *J. Phys. Soc. Jpn.* 79 ,053705(2010).

## *Chapitre I*

---

### *Présentation des matériaux étudiés*

- [63]. C. uzukietal. /Journal of Physics and Chemistry of Solids 74 , 1769-1774 (2013).
- [64].J.P.Dancausse, R.G.Haire, S .Heathnan,U.Benedit/ journal of NUCLEAR SCIENCE and TECHNOLOGY, SUPPLEMENT 3 ,p.136-139 (November 2002).
- [65].U.Benedit ,G.D.Andreetti, J.M.Fournier, A.Waintal, J.Phys.Lettres (paris) 43,L171-L177(1982).
- [66].D. G. Karraker, J. Chem. Phys. 63, 3174 (1975).
- [67]. A. Boeuf, J. M. Fournier, J. F. Gueugnon, L. Manes, J.Rebizant, and F. Rustichelli, J. Phys. (France) 40, L335(1979).
- [68]. G. M. Kalvius, S. L. Ruby, B. D. Dunlap, G. K. Shenoy, D.Cohen, and M. B. Brodsky, Phys. Lett. 29B, 489 (1969).
- [69].Y. Lu et al. / Journal of Nuclear Materials 441 (2013) 411–420.
- [70].C.Suzuki,T. Nishi, M. Nakada, M. Akabori, M. Hirata, Y. Kaji, J. Phys. Chem.Solids 73 , 209(2012).

*Méthode de Calcul*

## *II. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité*

### *II.1. Introduction*

Les propriétés microscopiques d'un système quantique (atome, molécule, agrégats, ..., matière condensée) découlent de sa structure électronique qui permet d'obtenir toutes les grandeurs physiques et chimiques accessibles ou non à la mesure. En effet toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable, pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique.

D'après Dirac (1929), les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps, fortement interagissant, de ce fait la résolution de l'équation de Schrödinger (équation (II.1.)) est extrêmement difficile.

Dans cette dernière décennie, les calculs du premier principe des matériaux sont devenus une réalité suite au développement de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT avec l'approximation de la densité locale LDA, dont son rôle important dans la physique de la matière condensée et le calcul.

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (\text{II. 1.})$$

Où :

E : Energie totale du système

$\Psi$ : Fonction d'onde (fonction propre)

$\hat{H}$  : Hamiltonien.

Un solide est une collection de particules lourdes, chargées positivement (noyaux) et de particules légères, chargées négativement (électrons). Si nous avons N noyaux, nous sommes confrontés à un problème de N particules en interaction électromagnétique. C'est un problème à plusieurs corps. L'hamiltonien exact pour ce système est :

$$\hat{H}_{T=} T_n + T_{\dot{e}} + V_{n-n} + V_{n-\dot{e}} + V_{\dot{e}-\dot{e}} \quad (\text{II.2.})$$



## Chapitre II

### Méthode de Calcul

---

Où,  $T_n$  l'énergie cinétique des noyaux,  $V_{n-n}$  l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux,  $V_{n-e}$  l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,  $V_{e-e}$  l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et  $T_e$  l'énergie cinétique des électrons. La solution de l'équation (II.1.) en tenant compte de tous les termes de l'Hamiltonien se ramène à la résolution d'un problème à N Corps. Résolution impossible c'est pourquoi de nombreuses approches ont été faites afin de pouvoir résoudre cette équation. A ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (II.1.) dont les premières sont celles de Hartree [1] et Hartree-Fock [2] basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Ce pendant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

Afin de trouver des états propres approximés acceptables, nous avons besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [3].

### II.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Suivant Born et Oppenheimer [3], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique  $T_n$  des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux  $V_{n-n}$  devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (II.2.) devient :

$$\hat{H}_T = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.3.})$$

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau; ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique (interaction électron-phonon). Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre.

A ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (II.3.) dont les premières sont celles de Hartree-Fock basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. La méthode DFT a véritablement commencé avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [4] qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité  $\rho(r)$ . Alors que le premier succès applications de DFT pour la recherche sur la structure électronique moléculaire a commencé à apparaître dans les années 90 avec le développement des fonctionnels d'échange et de corrélation [5, 6,7], les plus précises et les plus rapides pour le calcul des propriétés électroniques de grands systèmes moléculaires ou a été introduite dans le code Gaussienne[8].

### II.3. Approximation de Hartree (électron libre)

L'approximation de Hartree [1] consiste à chercher les fonctions propres de sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2)\dots\dots\dots\Psi_n(r_n) \quad (\text{II.4.})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et les états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- ❖ La répulsion coulombienne totale  $V_{\hat{e}-\hat{e}}$  du système électronique est surestimée.
- ❖ Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de Hartree-Fock [2] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

## Chapitre II

### Méthode de Calcul

---

L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle:

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (\text{II.5})$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde  $\Psi_i(\mathbf{r})$  doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne  $\langle \hat{H} \rangle$ , être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule. Dans la suite du texte, nous utiliserons les unités atomique ( $\hbar^2 = 2m = e^2 / 2 = 1$ ) avec la correspondance 1 u.a. de longueur = 0.529177 Å et 1 Ry=13.605814

$$[-\nabla^2 + W(\mathbf{r}) + U_i(\mathbf{r})]\Psi_i(\mathbf{r}) = E_i \Psi_i \quad (\text{II.6})$$

Le premier terme de cette équation est le potentiel  $W(\mathbf{r})$ , il est issu directement du l'Hamiltonien  $\hat{H}$ . Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

Le second terme de l'équation (II.6.),  $U_i(\mathbf{r})$  appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron  $i$  par tous les autres électrons  $j \neq i$ , chacun étant dans son état  $\Psi_j$  :

$$U_i(\mathbf{r}) = \iiint \frac{q^2 \rho_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' \quad (\text{II.7})$$

Avec la densité électronique au point  $\mathbf{r}'$

$$\rho_j(\mathbf{r}') = \sum_{j \neq i} |\Psi_j(\mathbf{r}')|^2 \quad (\text{II.8})$$

Il existe N équations de la forme (II.6.) (Une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels  $U(\mathbf{r})$ . Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par des approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

#### II.4. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de base de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964). Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe fixe  $V_{ext}$ , elle repose sur deux théorèmes :

Premièrement, *Hohenberg et Kohn* ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ .

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.9.})$$

Dans le deuxième théorème, Hohenberg et Kohn ont montrées que la fonctionnelle d'énergie  $E(\rho)$  est minimum quand une densité électronique quelconque  $\rho(\mathbf{r})$  correspond à la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(\mathbf{r})$

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.10.})$$

$\rho_0$  : Densité de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$\text{Où :} \quad E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3 dr \quad (\text{II.11.})$$

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle \quad (\text{II.12.})$$

Par conséquent, si la fonctionnelle universelle  $F[\rho]$  est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser ce principe variationnel pour déterminer l'énergie fondamentale et la densité électronique pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de  $F[\rho]$ .

#### II.5. Les équations de Kohn et Sham

En 1965 Kohn et Sham [9] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres. Ils ont utilisé le principe variationnel pour

## Chapitre II

### Méthode de Calcul

obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle  $E_{XC}[\rho]$ .

Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie  $E_{V_{ext}}[\rho]$  s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II.13.})$$

Où  $T_0$  est l'énergie cinétique du système sans interaction,  $V_H$  désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons),  $V_{XC}$  le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation, et  $V_{ext}$  inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation  $E_{XC}[\rho]$ .

L'équation de Schrödinger s'écrit alors:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{XC} + \hat{V}_{ext} \right] |\Phi_i(\vec{r})\rangle = \epsilon_i |\Phi_i(\vec{r})\rangle \quad (\text{II.14.})$$

Tel que :  $i = 1, \dots, N$

Le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$\hat{V}_{XC} = \frac{\partial V_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II.15.})$$

et la densité de l'état fondamental est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\square \quad \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.16.})$$

La détermination de l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (II.14), appelé équations de Kohn et Sham.

La somme des trois termes  $V_H + V_{XC} + V_{ext}$  constitue un potentiel effectif  $V_{eff}$ .

Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite d'introduire certaines approximations.

#### II.6. La fonctionnelle d'échange et de corrélation

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories :

##### •L'effet d'échange

Encore appelé corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de Hartree-Fock [2] le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde  $\Phi$ .

##### •La corrélation de coulomb

Elle est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en  $\frac{1}{|\vec{r} - r'|}$ . Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

##### •La correction de self-interaction

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de self-interaction, qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

L'approche de Kohn-Sham [9] impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de

l'indépendance artificielle des fonctions d'onde. Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations parmi eux : L(S)DA, GGA et LDA+U...ect.

#### II.7. Les différentes approximations utilisées en DFT :

Comme c'est le problème de la fonction de corrélation et d'Exchange reste toujours délicat l'utilisation des approximations est toujours demandable et pour cela des nouvelles approximations ont été trouvées avec la DFT. D'après Ziegler les fonctionnels d'énergie d'échange-corrélation ont été classifiés en trois générations.

##### II.7.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de  $\rho(\mathbf{r})$ ; C'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] d^3 r \quad (\text{II.17.})$$

Où :

$E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$ : désigne l'énergie d'échange et de corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons avec une densité constante  $\rho$ . Où le potentiel d'échange-corrélation  $V_{XC}$  est obtenu par l'équation (II.18).

L'énergie d'échange-corrélation du gaz d'électrons homogène est connue avec grande précision.

$$V_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})] + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \varepsilon_{XC}}{\delta \rho} \quad (\text{II.18.})$$

L'approximation de la densité locale suppose que la fonctionnelle est purement local. Cette énergie peut être décomposée en deux termes :

$$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.19.})$$

Où :  $\varepsilon_x[\rho(r)]$ : est l'énergie d'échange

$\varepsilon_c[\rho(r)]$ : est l'énergie de corrélation

La fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}$  peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de *Wigner* [10], *Ceperly* et *Alder* [11], *Perdew* et *Zunger* [12], *Kohn* et *Sham* [9], *Hedin* et *Lundqvist* [13] et *Perdew* et *Wang*[14]. Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA: Local Spin Density Approximation).

#### II.7.2. L'approximation de la densité locale de Spin L(S)DA

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit naturellement à la LSDA où S désigne le spin électronique. Pour les systèmes magnétiques, les propriétés de l'état fondamental sont dues à la différence de population des niveaux de spin haut et bas. Pour décrire ces systèmes, on a recours à l'approximation de la densité locale polarisée en spin (LSDA). La LSDA utilise le même principe que la LDA en différenciant les populations électroniques de spin haut et bas par des densités  $\rho \uparrow$  et  $\rho \downarrow$  dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation. L'énergie d'échange-corrélation est alors décrite par une fonctionnelle qui dépend à la fois des densités de spin haut et de spin bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] d^3r \quad (\text{II. 20.})$$

Il y a donc deux équations de Kohn-Sham, qui sont de la forme :

$$\left[-\frac{\Delta}{2} + V_{eff\uparrow}\right] \Psi_i = \varepsilon_{i\uparrow} \Psi_i \quad (\text{II. 21.})$$

$$\left[-\frac{\Delta}{2} + V_{eff\downarrow}\right] \Psi_i = \varepsilon_{i\downarrow} \Psi_i \quad (\text{II. 22.})$$

Avec :



## Chapitre II

### Méthode de Calcul

$$V_{eff}^{\uparrow}[\rho(r)] = V_{ext}[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho^{\uparrow}}[\rho^{\uparrow}(r), \rho^{\downarrow}(r)] \quad (\text{II. 23.})$$

$$V_{eff}^{\downarrow}[\rho(r)] = V_{ext}[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho^{\downarrow}}[\rho^{\uparrow}(r), \rho^{\downarrow}(r)] \quad (\text{II. 24.})$$

On peut ensuite définir l'aimantation  $M$  en tout point  $r$  de l'espace, laquelle est donnée par la différence entre les densités de spin haut et de spin bas :

$$M(r) = \rho^{\uparrow}(r) - \rho^{\downarrow}(r) \quad (\text{II. 25.})$$

La L(S)DA décrit correctement les systèmes physiques dont la densité électronique varie faiblement, comme dans le cas des métaux alcalins mais donne des résultats moins convaincants pour les isolants et les semi-conducteurs. L'application de la LDA à ces systèmes conduit à une sous-estimation de la valeur de la bande interdite, ce qui est un défaut bien connu de la DFT [15,16]. La L(S)DA est particulièrement insuffisante pour décrire correctement les systèmes fortement corrélés. Pour ces systèmes, des techniques ont été élaborées.

#### II.7.3. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres, elle a été moins exacte avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée qui consiste de tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r), |\nabla \rho(r)|] d^3r \quad (\text{II. 26.})$$

Où :  $\varepsilon_{XC}[\rho(r), |\nabla \rho(r)|]$ , étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient, et si on tenant compte de spin, l'équation (II.19) s'écrit :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho^{\uparrow}, \rho^{\downarrow}] = \int d^3 \varepsilon_{XC}[\rho^{\uparrow}, \rho^{\downarrow}, \nabla \rho^{\uparrow}, \nabla \rho^{\downarrow}] \quad (\text{II. 27.})$$

## Chapitre II

### Méthode de Calcul

---

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. On trouve différentes paramétrisations pour la GGA dont celles de Perdew et al. (1992) [17], et Perdew et al. (1996) [18]. Et les versions les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [Per-86] et Perdew [Per-91]. Perdew et Wang [19] et Perdew [20].

#### II.7.4. L'approximation LSDA +U

L'approximation LSDA traite correctement les effets de la corrélation pour les systèmes dont la densité électronique est presque homogène comme les métaux alcalins. Ce n'est pas le cas pour des composés comme les isolants de Mott tels que les oxydes de métaux de transition et de terres rares pour lesquels la LSDA est insuffisante. La LSDA ne prend pas en compte des effets de corrélation existant dans les couches 3d (métaux de transition) et 4f (terres rares) partiellement remplies. Dans ces systèmes, une modification de la LSDA est nécessaire. Pour ce faire, on ajoute aux fonctionnelles de la LSDA l'interaction coulombienne de type Hubbard plus explicitement. Ce terme est ajouté au potentiel d'échange-corrélation des électrons des couches *d* et *f* incomplètes.

Le modèle d'Hubbard est l'un des modèles les plus répandus en physique d'électrons fortement corrélés. Il fournit probablement la description quantique la plus simple incluant le mouvement des électrons et leurs interactions mutuelles sur le réseau. En dépit de cette simplicité structurelle, des résultats exacts sont seulement connus dans des conditions très particulières, par exemple à une dimension [21]. Depuis son introduction par Hubbard jusqu'à nos jours, ce terme représente un modèle robuste pour la recherche de nouvelles méthodes à N corps. Alors, nous devons expliquer le lien entre le problème électronique dans un solide réaliste et le modèle d'Hubbard.

Ce paramètre de Hubbard [22, 23] est ajouté à l'Hamiltonien de Kohn-Sham :

## Chapitre II

### Méthode de Calcul

$$E_U = \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (\text{II. 28.})$$

Où :  $E_U$  : ajouté au terme d'échange et de corrélation  $E_{XC}$ , de la DFT.

$n_i$  : Le nombre d'occupation des orbitales  $i = \{m_i, \sigma\}$  dans l'état  $l$ .

A l'origine, cette méthode est connue sous le nom LDA+U, fut développé pour rendre compte aussi du caractère isolant dans les isolants de Mott.

### II.8. Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme :

$$\Psi_j(k, r) = \sum C_{ji} \Phi_i(k, r)$$

Où :

$\Phi_i(k, r)$  : sont les fonctions de base

$C_{ji}$  : Les coefficients de développement

La résolution des équations de Kohn et Sham se résume à la détermination des coefficients  $C_{ij}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la **Figure (.II.1.)** On commence par injecter la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \epsilon_i S) = 0 \quad (\text{II. 29.})$$

Où : H: représente la matrice hamiltonienne

S: la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II.16.).

## Chapitre II

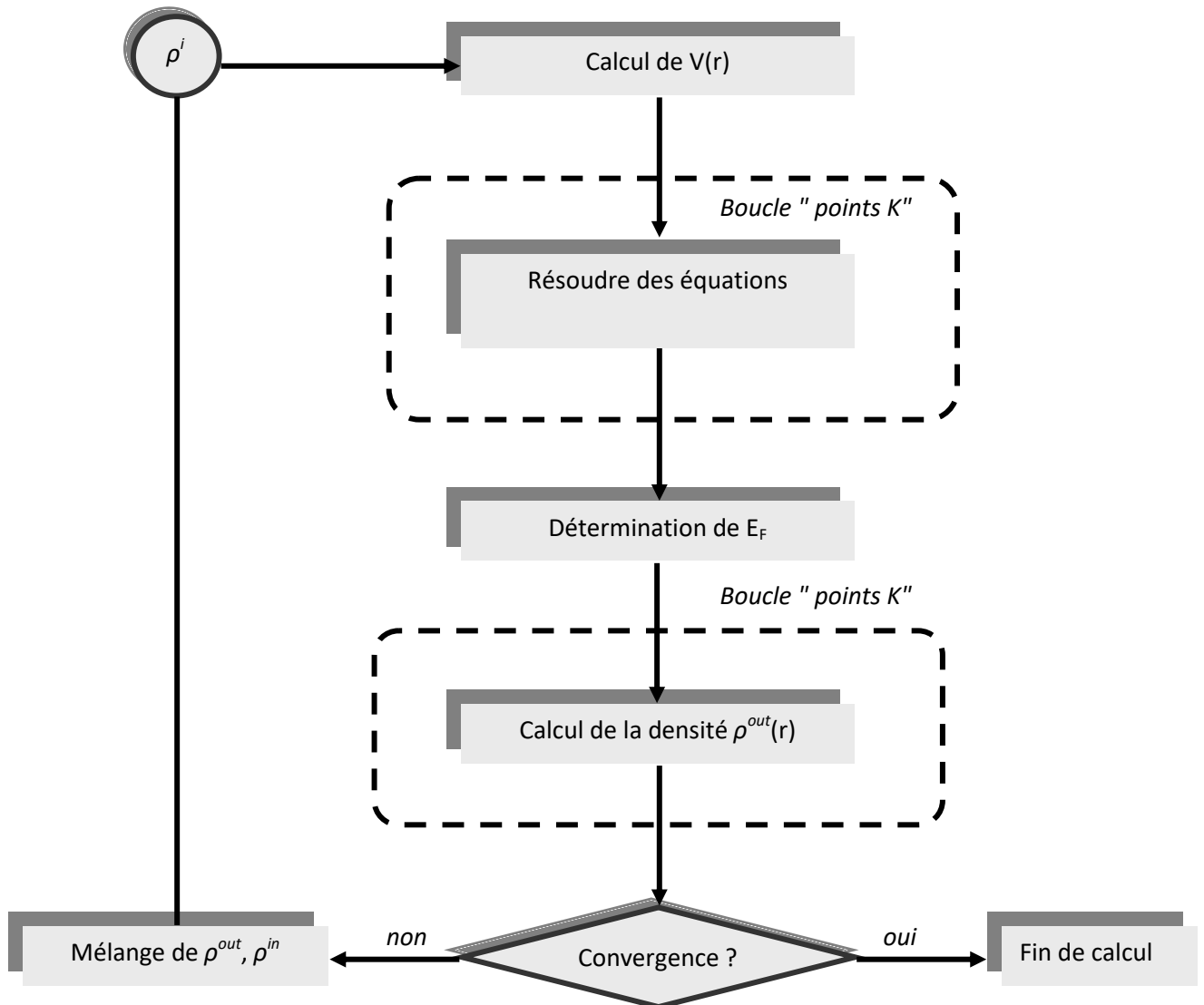
### Méthode de Calcul

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.30.})$$

$i$  : représente la  $i$  éme itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

On peut présenter ce cycle par le schéma ci-après:



**Figure (II.1) : Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique DFT.**

#### II.9. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées

##### II.9.1. Introduction

Le calcul des propriétés des solides (électroniques, optiques, thermiques, mécaniques ou magnétiques) peut être effectué avec une variété de méthodes, des plus classiques aux approches de la mécanique quantique, ont été élaborées et mises à la disponibilité de tout chercheur physicien, chimiste ou biologiste.

- **Les méthodes empiriques** : pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- **Les méthodes semi-empiriques** : pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- **Les méthodes ab-initio (ou du premier-principes)** : pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales, les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger et qui sont plus limitées par la taille du système à étudier, mais permettent de déterminer avec précision les propriétés spectroscopiques, structurales et énergétiques.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principes, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [24, 25], utilisable, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [25, 26] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [27] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [28,29] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [30] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

#### **II.9.2. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées**

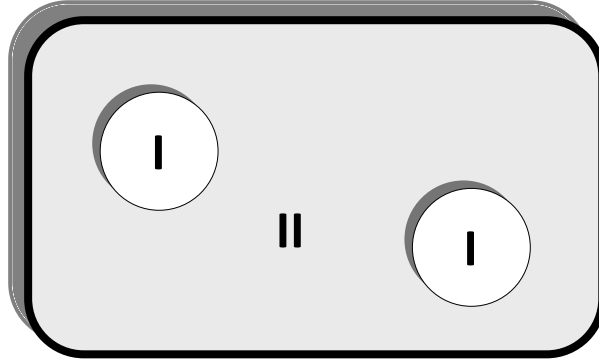
La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [28], [32], [33]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

##### **II.9.2.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)**

Slater, en 1937, a développé la méthode APW (Augmented Plane Wave) [30] dans laquelle il a supposé que Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R. Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (*Figure (.II.2.)*).

**Chapitre II**  
**Méthode de Calcul**

---



**Figure (.II.2.) : Partition de l'espace selon la méthode APW :**

***I : zone « Muffin-Tin », II : Zone interstitielle.***

Alors la fonction d'onde  $\varphi(r)$  est de la forme :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II.31.})$$

où  $\varphi$  est la fonction d'onde,  $\Omega$  est le volume de la maille unitaire,  $Y_{lm}$  est la composante sphérique du potentiel dans la sphère et  $u_l(r)$  est la solution radiale de l'équation :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r) = 0 \quad (\text{II.32.})$$

$C_G$  et  $A_{lm}$  sont les coefficients du développement,  $E_l$  est un paramètre,  $V$  est la composante sphérique du potentiel dans la sphère (les unités de Rydberg sont utilisées). Les fonctions radiales définies par (II.32) sont automatiquement orthogonales à chaque état du même hamiltonien qui s'annule à la limite de la sphère [30] (Andersen 1975). Ceci est traduit à partir de l'équation de Schrödinger :

## Chapitre II

### Méthode de Calcul

---

$$(E_2 - E_1) r u_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 r u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 r u_2}{dr^2} \quad (\text{II.33.})$$

Où  $u_1$  et  $u_2$  sont les solutions radiales correspondant aux énergies  $E_1$  et  $E_2$ . Le recouvrement est réalisé en utilisant cette relation et en intégrant par parties.

Dans le cas d'un potentiel constant, les travaux de Slater montrent que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger. Les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique l'énergie  $E_l$  égale à la valeur propre. Cependant, cette approximation faite sur le potentiel est souvent raisonnable ; en effet l'approximation muffin-tin (MT) est très utilisée dans les codes (APW). L'approximation (MT) donne des résultats surprenants pour les structures compactes (*fcc* et *hcp*). Cette méthode rencontre un problème : l'expression (II. 33.) n'assure pas la continuité de l'énergie cinétique aux limites de la sphère ; il est donc nécessaire d'éliminer cette contrainte. Dans la méthode (APW), ceci peut être réalisé en définissant les  $A_{lm}$  en termes de  $C_G$ , à travers le développement des harmoniques sphériques des ondes planes, après quelques calculs algébriques, on obtient :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} u_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(k + G | R_\alpha) Y_{lm}^*(k + G) \quad (\text{II.34.})$$

L'origine étant prise au centre de la sphère et  $R_\alpha$  est le rayon de la sphère.

Ainsi, les  $A_{lm}$  sont déterminés par les coefficients des ondes planes  $C_G$  et les paramètres d'énergie  $E_i$ , qui sont des coefficients variationnels dans la méthode (APW). Les fonctions individuelles qui sont représentées par l'indice  $G$  et qui consistent en des ondes planes dans la région interstitielle et en des fonctions radiales dans les sphères sont appelées ondes planes augmentées ou (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_i$ . En conséquence, l'énergie  $E_i$  doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un



## Chapitre II

### Méthode de Calcul

---

point  $k$ ) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie. La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.34.). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_\alpha(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère muffin-tin, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par *Koelling* [33] et par *Andersen* [30]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\Psi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $U(r)$ , donnant ainsi  $\dot{U}(r)$  naissance à la méthode FP-LAPW.

#### II.9.2.2. Principe de la méthode LAPW

Pendant ces dernières décennies, les méthodes de calcul de la structure électronique sont de plus en plus utilisées, surtout pour étudier les matériaux magnétiques. La méthode ab-initio repose sur la technique de linéarisation des ondes planes augmentées à potentiel total FP-LAPW [34,35]. Cette base de fonction d'ondes est parmi les plus précises. Contrairement aux autres bases utilisant l'approximation des sphères atomiques ou le potentiel est approximé par une constante dans la région inter-atomiques, la méthode FP-LAPW calcule correctement le potentiel dans la région inter- et intra-atomique. Le cristal est divisé en deux régions, une région dite muffin-tin et une région interstitielle.

#### II.9.2.3. Les bases de LAPW

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $u_l(r)Y_{lm}(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{u}_l(r)Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $u_l(r)$  sont définies comme dans la méthode APW et la fonction  $\dot{u}_l(r)Y_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

## Chapitre II

### Méthode de Calcul

---

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{u}_l(r) = ru_l(r) \quad (\text{II.35.})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales  $u_l(r)$  et  $\dot{u}_l(r)$  assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k).r} & r \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r) + B_{lm} \dot{u}_l(r)] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II.36.})$$

Où :

Les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{u}_l(r)$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW.

A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW. Par conséquent, la fonction  $u_l$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{u}_l$  et de l'énergie  $E_l$ .

$$u_l(E, r) = u_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{u}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.37.})$$

Où :

$O((E - E_l)^2)$  est l'erreur quadratique énergétique.

Les erreurs introduites dans le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie sont de l'ordre  $(E - E_l)^2$  et  $(E - E_l)^4$  respectivement.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport

## Chapitre II

### Méthode de Calcul

---

à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(E - E_l)^4$ . Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $E_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $E_l$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FL-LAPW.

Takeda et Kubler [36] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs (N-1) dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_{li}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour N=2 et  $E_{l1}$  proche de  $E_{l2}$ , tandis que pour N>2 les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [37] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

#### II.9.2.4. Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ )

Les fonctions  $u_l$  et  $\dot{u}_l$  sont orthogonales à n'importe quel état de cœur Strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même  $l$ , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de  $E_l$ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_l$ . La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un

développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers  $E_l$  devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_l$  doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même  $l$ .

#### II.9.2.5. Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [30]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales  $4f$  [33,37] les métaux de transition [38,39]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

#### II.9.3. La méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [31] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions:

$$\Phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad r < R_\alpha \quad (\text{II.38.})$$

Où les coefficients  $C_{lm}$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  définis précédemment. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large et diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

#### II.9.4. La méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes deux une limitation importante. Sjösted, Nordström et Singh [40] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant  $U_l(r)$  pour une énergie  $U_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « APW+lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G^- e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha & \left( \begin{array}{l} \text{i.e. } \vec{r} \in II \end{array} \right) \\ \sum_{l,m} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha & \left( \begin{array}{l} \text{i.e. } \vec{r} \in I \end{array} \right) \end{cases} \quad (\text{II.39.})$$

Le deuxième type de fonctions sont des orbitales locales (lo) différentes de celle de la méthode LAPW+ lo, définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha & \left( \begin{array}{l} \text{i.e. } \vec{r} \in II \end{array} \right) \\ (A_{lm} u_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_l)) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha & \left( \begin{array}{l} \text{i.e. } \vec{r} \in I \end{array} \right) \end{cases} \quad (\text{II.40.})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre  $l$ . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [41].

### **II.9.5. Le concept de la méthode FP-LAPW**

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [42] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ». Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_\alpha & \left( \text{i.e. } \vec{r} \in II \right) \\ \sum_{l,m} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha & \left( \text{i.e. } \vec{r} \in I \right) \end{cases} \quad (\text{II.41.})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha & \left( \text{i.e. } \vec{r} \in II \right) \\ \sum_{l,m} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha & \left( \text{i.e. } \vec{r} \in I \right) \end{cases} \quad (\text{II.42.})$$

### **II.9.6. Le code Wien2k**

Le code Wien2k est un programme informatique écrit en Fortran permettant d'effectuer des calculs quantiques sur les solides périodiques. Wien2k est une implémentation de la méthode full-potential linearized augmented plane-wave and locale-orbital (FP-LAPW+lo) pour résoudre les équations de Kohn-Sham de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ce programme a été conçu par Blaha et ses collaborateurs [43]. Ses applications sont nombreuses, telles que le gradient du champ électrique [44,45], les systèmes supraconducteurs à haute température [46], les minéraux [47], les surfaces des métaux de transition [48], les oxydes non ferromagnétiques [49].

Le code Wien2k est constitué de plusieurs programmes indépendants liés par le C-SHELL SCRIPT. Le rôle des différents programmes est montré sur la figure **Figure (.II.3)**.

L'initialisation consiste à faire fonctionner des séries de petits programmes auxiliaires :

**NN:** Ce programme donne les distances entre plus proches voisins et aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

## *Chapitre II*

---

### *Méthode de Calcul*

**LSTART**: Ce programme génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales locales sont traitées dans le calcul de la structure de bandes, comme des états de cœur avec ou sans orbitales locales.

**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 et détermine les matrices de rotation locale.

**KGEN**: Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

**DSTART**: Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

**LAPW0**: Génère le potentiel pour la densité.

**LAPW1**: Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW2**: Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

**LCORE**: Calcul les états du cœur et les densités.

**MIXER**: Mélange la densité d'entrée et de sortie.



## Chapitre II

### Méthode de Calcul

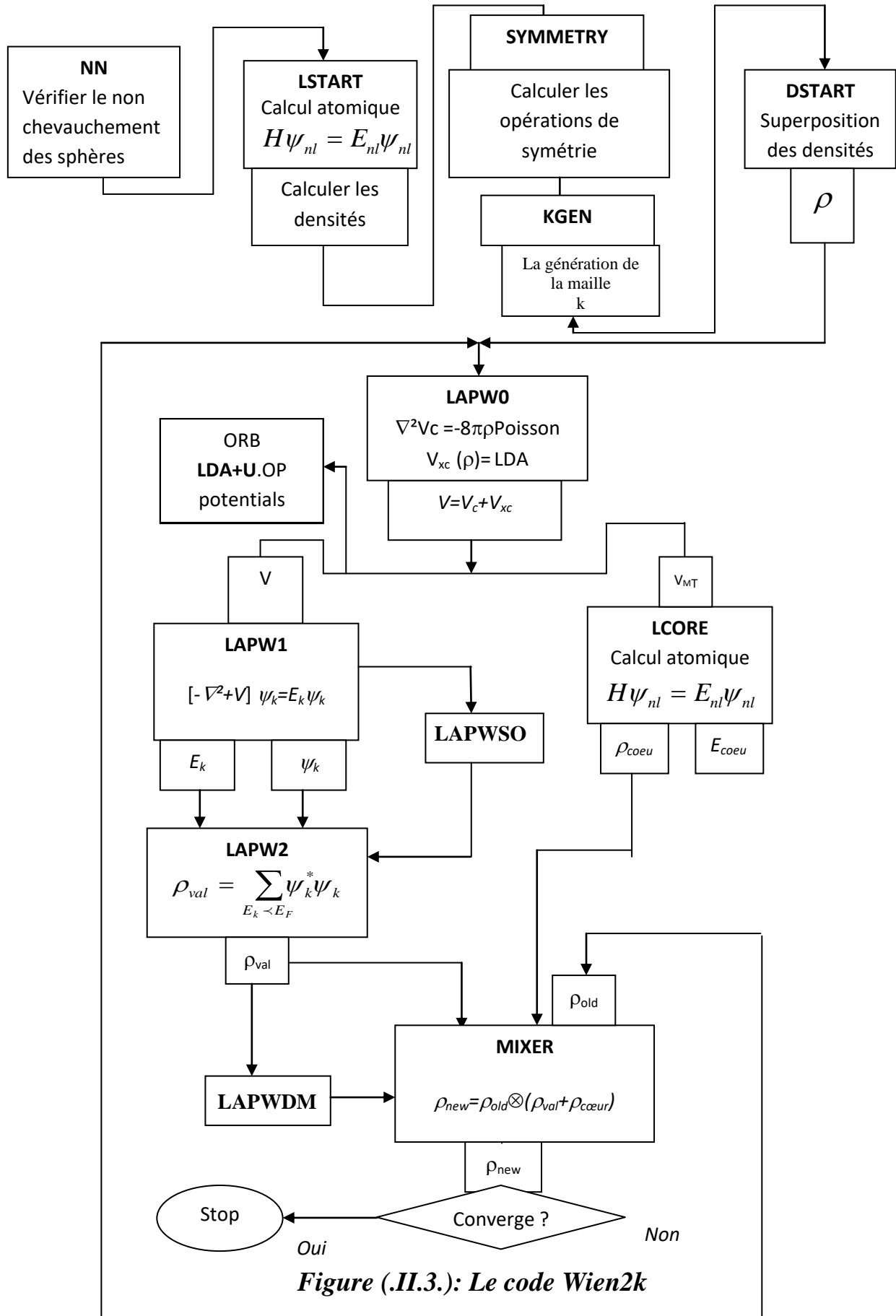


Figure (.II.3.): Le code Wien2k

## Références

- [1]. D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [2]. V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [3]. M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [4]. P. Hohenberg, W.Kohn, Phys. Rev, 136, (1964).
- [5]. C.Corminboeuf, F.Tran, J.Weber, Journal of Molecular Structure: Theochem.762, (2006).
- [6]. H. Chermette , Coordination Chemistry Reviews 178-180 ,(1998), 699.
- [7].M.Roger,L.Belkhiri,P.Thuéry,Thérèse.Arliguie,M.Fourmigué,A.Boucekkine,M.Ep hritikhi ne Organometallics.24, (2005), 4941.
- [8]. T.A. Barckholtz, B.E. Bursten: Journal of Organometallic Chemistry .596, (2000), 212.
- [9]. W. Kohn L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [10]. E. Wigner, , *Phys. Rev.* **46**, 1001 (1934).
- [11]. D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [12]. J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [13]. L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C **4**, 2064 (1971).
- [14]. J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [15]. J. P. Perdew, M. Levy, Phys. Rev. Lett. 51, 1884 (1983).
- [16]. L. J. Sham, M. Schlüter, Phys. Rev. Lett. 51, 1888 (1983).
- [17]. J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C.Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [18]. J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [19]. J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986).
- [20]. J. P. Perdew in ‘Electronic Structure of Solids’, Academie Verlag, Berlin, 11(1991).
- [21]. E. H. Lieb, F. Y. Wu, Phys.Rev. Lett. **20**, 1445 (1968).
- [22]. D. Singh and L. Nordstrom, planes waves, pseudopotentiels and the LAPW method,second edition, Springer (2006).
- [23].V. Antonov, B.Harmon énd A. Yarekon, Electronic structure and magneto-Optical Properties of Solids.Kluwer Academic Publishers (2004).
- [24]. F. Bloch, Z. Phys. **52**, 555(1928).
- [25]. J. C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [26]. C. Herring, Phys. Rev. **57**, 1169 (1940).
- [27]. J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [28]. J. Korryng, Physica **13**, 392 (1947).
- [29]. F. S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. **124**, 1786 (1961).

## Chapitre II

### Méthode de Calcul

---

- [30]. O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [31]. D. Singh, *Phys. Rev. B* **43**, 6388 (1991).
- [32]. D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **44**, 7451 (1991).
- [33]. S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* **42**, 8858 (1990).
- [34]. D.R.Hamann, *Phys.Rev.Lett.* **42**, 662 (1979).
- [35]. E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, *Phys.Rev.B* **24**, 864 (1981)
- [36]. T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* **5**, 661 (1979).
- [37]. D. Singh, *Phys. Rev. B* **43**, 6388 (1991).
- [38]. D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* **43**, 1441 (1991).
- [39]. D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* **46**, 5849 (1992).
- [40]. E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* **114**, 15 (2000).
- [41]. G. H. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, *Phys. Rev. B.* **64**, 195134 (2001).
- [42]. D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **212**, 662 (1979).
- [43]. P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2008).
- [44]. W. A. Harrison, *Phys. Rev. B* **10**, (1974) 767.
- [45]. W. A. Harrison and S. Ciraci, *Phys. Rev. B* **10**, (1974) 1516.
- [46]. S. P. Kowalsczyk, L. Ley, F. R. Mc Feely and D. A. Shirley, *J. Chem* **61**, (1974) 2850.
- [47]. D. R. Penn, *Phys. Rev.* **128**, (1962) 2093.
- [48]. P. J. Stiles, *Sol. Stat. Com.* **11**, (1972) 1063.
- [49]. D. Shifert, *Phys. Rev. B* **10**, (1974) 3316.

*Chapitre III*

---

*Propriétés Magnétiques*

*Propriétés Magnétiques*

## Chapitre III

### Propriétés Magnétiques

---

#### Introduction :

De nombreux travaux fondamentaux sur le magnétisme sont réalisés vers la fin du XIX<sup>e</sup> siècle: en 1880, Emil Warburg découvre le phénomène d'hystérésis (retard des variations de l'aimantation d'une substance ferromagnétique soumise aux variations d'un champ magnétique), Pierre Curie montre en 1895 que les propriétés magnétiques des corps dépendent de leur température... Et au début du XX<sup>e</sup> siècle, les progrès réalisés dans l'étude de la matière à l'échelle atomique permettent alors d'explorer plus en détail le phénomène du magnétisme et d'en donner une interprétation quantique. Niels Bohr explique ainsi à l'aide de la classification périodique (élément) pourquoi le magnétisme apparaît chez les éléments de transition tels que le fer, et les physiciens américains Samuel Abraham Goudsmit et George Eugene Uhlenbeck montrent que l'électron lui-même se comporte comme un petit aimant.

Il existe principalement deux grandes familles d'atomes magnétiques : la première correspondant au remplissage de la sous-couche  $3d$  des éléments de transition de la série du fer et la seconde correspondant au remplissage progressif de la sous-couche  $f$  des terres rares ou d'actinides. Ces éléments comportent une couche électronique  $3d$ ,  $4f$  ou  $5f$  incomplète et portent un moment magnétique lorsqu'ils sont isolés, seuls quelques uns conservent un moment lorsqu'ils font partie d'un édifice atomique. Par contre, des éléments non magnétiques à l'état d'atome isolé se révèlent magnétiques quand ils appartiennent à un système : c'est le cas des autres éléments de transition  $4d$  et  $5d$ .

L'objectif visé dans ce chapitre est de citer quelques modèles simples qui rendent compte des trois principaux types de magnétisme, les grandes classes de matériaux magnétiques sont ici présentées schématiquement, et définies par rapport à leur réponse au champ magnétique interne. En raison de l'importance capitale des substances Ferromagnétiques et ferrimagnétiques, les propriétés

## Chapitre III

### Propriétés Magnétiques

magnétiques macroscopiques de celles-ci sont examinées ensuite de plus près : on introduit les notions de domaine de Weiss et d'anisotropie magnétique. On évoque enfin très brièvement les contributions magnétiques aux autres propriétés physiques de ces substances, ce qui permet d'introduire la notion de phénomènes de couplage. Nous allons maintenant présenter très sommairement les principaux types de comportements magnétiques, ces principaux types de magnétisme sont les suivants : diamagnétisme, paramagnétisme, antiferromagnétisme, ferromagnétisme et ferrimagnétisme.

#### III.1. Etude du magnétisme

Le magnétisme de matériau est la conséquence des mouvements des électrons gravitant autour du noyau des atomes de ce matériau. On effectue un électron tournant sur une orbitale est une charge électrique en mouvement qui engendre un champ magnétique, de plus l'électron tourne sur lui-même, c'est le spin de l'électron, cette rotation de spin engendrera aussi un champ magnétique, le mouvement orbital et le spin génère donc des dipôles magnétiques qui sont caractérisés par un moment magnétique et qui seront influencés par l'application d'un champ magnétique extérieur (*figure III.1*).

Le moment magnétique orbital :  $M_o = m\mu_B$ , où  $m$  est le nombre quantique magnétique associé à l'électron et  $\mu_B = \left(\frac{eh}{4\pi m_e}\right)$ , est le magnéton de Bohr.

Le moment magnétique de spin est :  $M_S = \pm\mu_B$ , selon que le spin de l'électron est égal à  $\pm \frac{1}{2}$ .

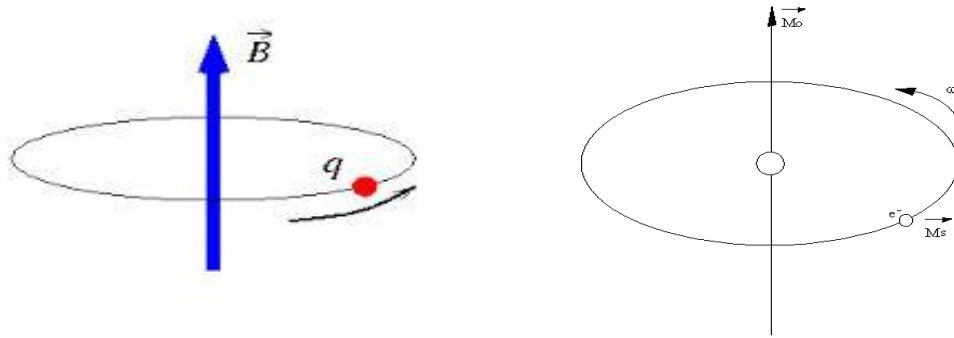
Le moment magnétique net de l'atome sera égal à la somme vectorielle des moments magnétiques orbitaux et de spins de tous les électrons gravitant autour du noyau de cet atome.

Si deux électrons sont appariés, c'est-à-dire ont de spins opposés, leurs moments magnétiques de spins sont des signes opposés et s'annulent, ces deux électrons ne contribuent pas au moment magnétique global de l'atome, de plus

## Chapitre III

### Propriétés Magnétiques

le moment magnétique résultant des électrons de toute couche ou sous-couche est nul, le moment magnétique net de l'atome dépendra donc seulement des électrons appartenant aux couches électroniques extérieurs pour lesquelles la somme des nombres quantiques  $m$  n'est pas nulle.



**Figure (.III. 1.): Le Mouvement du moment spin et orbital**

Lorsqu'un corps est soumis à un champ magnétique « $H$ », il acquiert une aimantation « $M$ » qui dépend du champ magnétique appliqué et de la température [1,2,3]. Dans une certaine approximation ( $H$  faible), cette aimantation acquise est proportionnelle au champ appliqué, la susceptibilité  $\chi$  étant le facteur de proportionnalité magnétique telle que  $M = \chi H$  où  $\chi$  est la grandeur qui résume les propriétés magnétiques du matériau et pour un système isotrope s'exprime par :

$$\chi = \frac{M}{H}$$

Où  $M$  et  $H$  sont des grandeurs scalaires,  $H$  étant l'amplitude du champ appliqué et  $M$  l'aimantation mesurée. Les propriétés magnétiques des composés que nous avons étudiés seront discutées grâce à la valeur et le signe de la susceptibilité magnétique. Enfin, le moment magnétique total de l'atome est la somme des moments orbitaux et des moments de spin. L'application d'un champ magnétique « $H$ » modifie les propriétés électromagnétiques de l'espace qui lui est soumis, et une induction magnétique « $B$ » apparaît :

## Chapitre III

### Propriétés Magnétiques

$$B = \mu_0(H + M) \quad (\text{III.1})$$

L'aimantation «M» de la substance est définie à chaque point en fonction des moments magnétiques «m» par élément de volume «V»:

$$M = \frac{dm}{dV} \quad (\text{III.2})$$

Deux cas se présentent :

#### -Le premier cas:

Le matériau est isotrope et l'aimantation est colinéaire au champ magnétique, dont la susceptibilité magnétique relative « $\chi$ » est définie comme étant le coefficient de proportionnalité entre les deux grandeurs  $M$  et  $H$  (Equation III.3), ainsi qu'une perméabilité relative « $\mu_r$ » (Equation III.4).

$$M = \chi H \quad (\text{III.3})$$

$$\mu_r = 1 + \chi \quad (\text{III.4})$$

$$B = \mu_0 H(1 + \chi) = \mu_0 \mu_r H = \mu H \quad (\text{III.5})$$

Où  $\mu$  représente la perméabilité absolue et  $\mu_r$  la perméabilité relative du matériau, la susceptibilité magnétique « $\chi$ » d'un corps est la réponse de ce corps à un champ magnétique extérieur (excitation magnétique). Dans les milieux isotropes,  $H$  et  $B$  sont reliés par la perméabilité du milieu notée  $\mu$  :

$H = \frac{B}{\mu}$ . Les corps ont acquis une aimantation  $M$  proportionnelle à  $\chi$ :

$$M = \chi H$$

Il est possible de définir les grands groupes de matériaux magnétiques tels que :

✓ **diamagnétiques** :  $\chi < 0$ , de l'ordre de  $-10^{-6}$ , Le vecteur aimantation

$M$  est de sens opposé au champ d'excitation  $H$  (Ex: quartz, gypse, graphite).



## Chapitre III

### Propriétés Magnétiques

---

- ✓ *paramagnétiques* :  $\chi > 0$ , très dispersée et inférieure à  $10^{-3}$ ,  $M$  est de même sens que  $H$  ( Ex: matériaux comprenant des éléments comme le Ca ou des oxydes de Nickel).
- ✓ *ferromagnétiques* : existence d'une aimantation spontanée très grande,  $\chi$  est très grande et varie avec  $H$ . Le matériau est ferromagnétique lorsque le couplage entre les moments magnétiques favorise un alignement de ceux-ci. Les matériaux ferromagnétiques modifient fortement la distribution du champ dans lequel ils sont plongés.

Il est important de noter que les corps ferromagnétiques deviennent paramagnétiques au-delà d'une certaine température dite température de Curie.

- ✓ *Antiferromagnétisme* : la susceptibilité est faiblement positive car les moments s'équilibrent dans un arrangement antiparallèle en deux sous réseaux d'aimantations égaux et opposés.
- ✓ *Ferrimagnétisme* : le matériau possède deux sous -réseaux qui n'ont pas la même aimantation.

-Dans le cas général, le matériau est anisotrope et l'aimantation n'est pas colinéaire au champ magnétique dont il faut alors introduire une susceptibilité et une perméabilité relatives tensorielles « $\chi$ » et « $\mu$ »

### III.2. Les différentes classes des matériaux

A l'état libre, nous disons qu'un atome est magnétique s'il est porteur d'un moment magnétique permanent représenté par un vecteur de module constant. Toute substance matérielle est formée d'un ensemble d'atomes qui peuvent être soit non magnétiques soit magnétiques ; dans ce dernier cas, la direction et parfois le module du moment magnétique peuvent dépendre de l'environnement particulier de chaque atome (nature et position des atomes voisins, température, champs magnétiques appliqués).

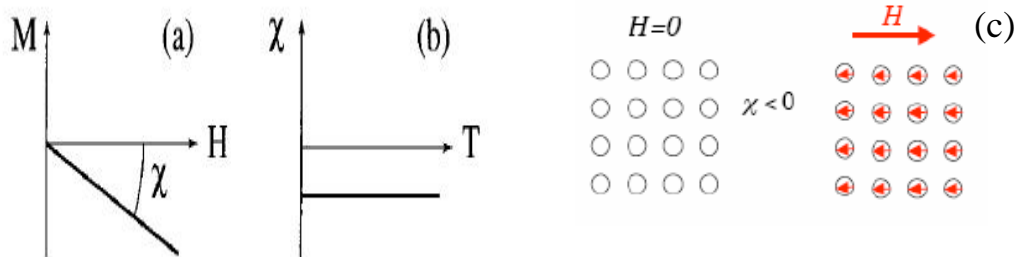
## Chapitre III

### Propriétés Magnétiques

Dans cette optique, nous présentons ci-après les principaux matériaux magnétiques et les différentes interactions qu'ils engendrent lorsqu'ils sont plongés dans un champ magnétique exciteur.

#### III.2.1. Matériaux diamagnétiques

Il résulte de l'apparition de faibles moments magnétiques atomiques induits par la perturbation du mouvement des électrons sur leurs orbitales suite à l'application d'un champ magnétique extérieur. Ces moments s'orientent dans le sens opposé du champ appliqué *figure (.III.2c.)*. Le diamagnétisme est caractérisé par une susceptibilité négative de l'ordre de  $-10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  et indépendante de la température *figure (.III.2b.)*. Les matériaux diamagnétiques s'aimantent faiblement, leur aimantation cesse dès que le champ magnétique est supprimé *figure (.III.2.a.)*.



*Figure (.III.2.) : Evolution pour un matériau diamagnétique.*

*(a) : de l'induction magnétique en fonction du champ magnétique appliqué.*

*(b) : de la susceptibilité magnétique en fonction de la température.*

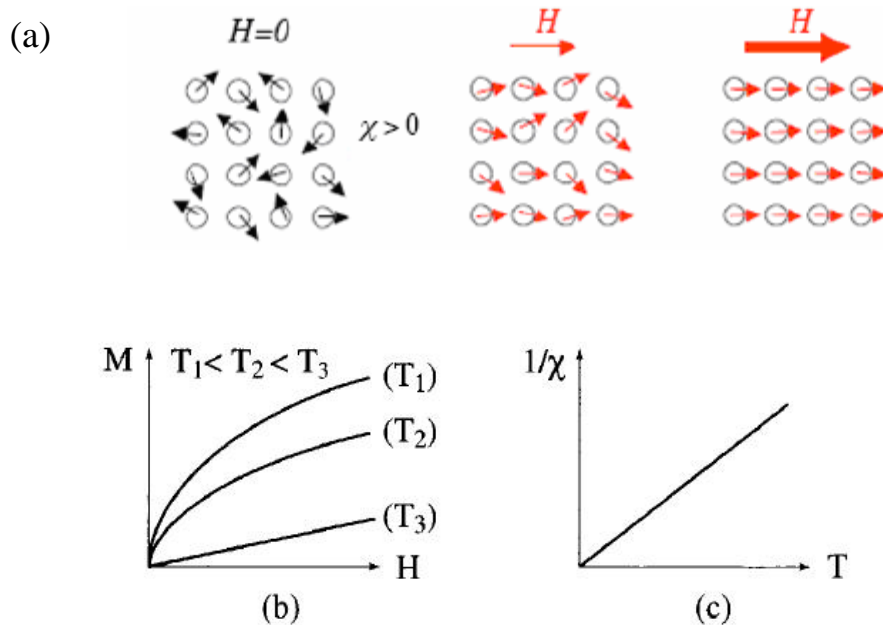
*(c) : Arrangement des moments magnétiques dans un corps diamagnétique.*

## Chapitre III

### Propriétés Magnétiques

#### III.2.2. Matériaux Paramagnétismes

Les atomes portent un moment magnétique permanent dont l'orientation est aléatoire. En l'absence de champ extérieur  $H$ , ils ne sont soumis qu'à l'agitation thermique et l'aimantation globale est nulle (*Figure (III.3.a)*).



*Figure (.III.3.): Paramagnétisme des atomes libres*

Sous l'effet d'un champ magnétique, l'orientation moyenne des moments change sous l'effet du couple qui les ramène suivant la direction et le sens du champ apparition d'une aimantation induite parallèle au champ (champ et aimantation de même sens). Cette aimantation est d'autant plus faible que la température est élevée, c'est-à-dire que l'agitation thermique est importante (*figure III.3.b*). Au fur et à mesure que la température augmente les variations de l'aimantation en fonction du champ deviennent de plus en plus linéaires. La susceptibilité initiale, positive, est infinie au zéro absolu et décroît lorsque la température augmente. Elle est généralement de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-5}$  à la température ambiante. Dans le cas idéal, l'inverse de la susceptibilité initiale

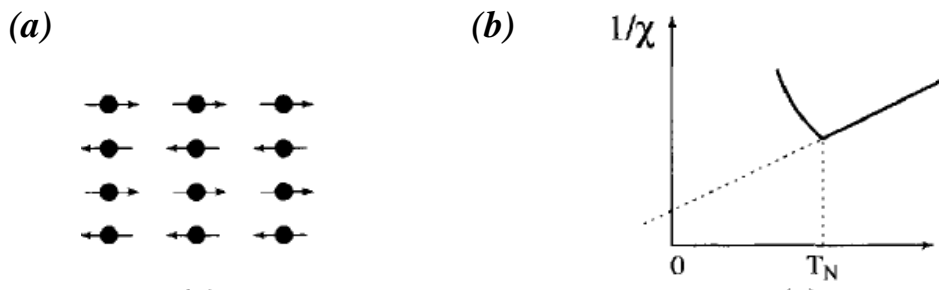
## Chapitre III

### Propriétés Magnétiques

varie proportionnellement à la température : c'est la loi de Curie *figure (III.3.c)*. En conclusion, dans les substances para-diamagnétiques; l'aimantation est très faible. Elle est proportionnelle au champ magnétique macroscopique et disparaît donc avec celui-ci. Les moments magnétiques des matériaux diamagnétiques sont induits par un champ appliqué. Ceux de milieux paramagnétiques sont, en l'absence de champ extérieur, orienté de façon aléatoire.

#### III.2 .3. Matériaux Antiferromagnétisme

Les interactions d'échange négatives entre atomes voisins produisent l'équilibre des moments dans un arrangement antiparallèle en deux sous-réseaux d'aimantations égales et opposées *Figure (.III.4.a.)*. En conséquence l'aimantation est globalement nulle et la susceptibilité est faiblement positive. L'agitation thermique perturbe l'ordre antiferromagnétique au delà de la température de Néel ( $T_N$ ) et on retrouve un comportement paramagnétique *Figure (.III.4.b.)*.



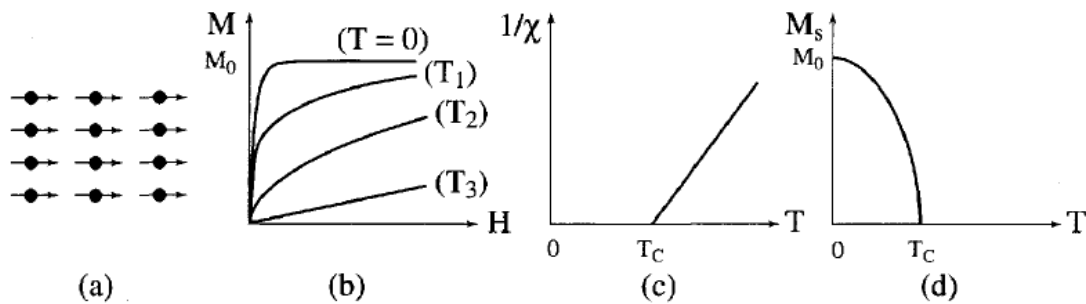
*Figure (.III.4.): Evolution pour un matériau Antiferromagnétisme.*

*(a):Réseau de spins*

*(b):de la susceptibilité magnétique en fonction de la température.*

#### III.2.4. Matériaux Ferromagnétisme

Des interactions d'échange positives des spins favorisent, dans une substance ferromagnétique, le parallélisme des moments magnétiques d'atomes voisins (*figure( . III.5.a.))*.



*Figure (.III.5.) Evolution pour un matériau ferromagnétisme.*

*(a) Réseau de spins.*

*(b) Variation sous champ de l'aimantation.*

*(c) Variation thermique de  $1/\chi$ .*

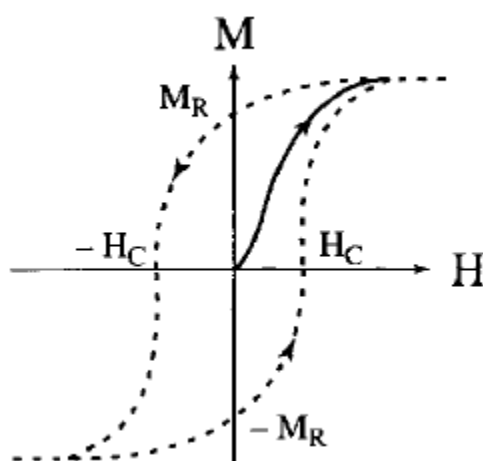
*(d) Variation thermique de l'aimantation spontanée*

Cependant, en raison des interactions magnétiques, la susceptibilité au lieu de devenir infinie à 0 K comme dans un paramagnétique devient infinie à une température caractéristique, appelée température de Curie  $T_C$ . En dessous de cette température, les interactions dominent l'agitation thermique et une aimantation spontanée  $M_S$  apparaît en l'absence de champ appliqué, aimantation qui atteint à température nulle sa valeur maximale,  $M_0$ , correspondant au parallélisme de tous les moments individuels (*figures (.III.5.b et III.5 .d)*). Malgré l'existence d'une aimantation spontanée en dessous de  $T_C$ , un morceau de matériau ferromagnétique n'est pas toujours

## Chapitre III

### Propriétés Magnétiques

spontanément aimante : son moment magnétique peut être nul, on dit alors que le matériau est désaimante. Ceci résulte du fait que l'intérieur du matériau est divisé en domaines magnétiques, appelés domaines de Weiss ; chaque domaine, qui comporte un grand nombre d'atomes, est spontanément aimante. D'un domaine à l'autre la direction des moments, c'est-à-dire d'aimantation spontanée locale, varie de sorte que le moment magnétique total de l'échantillon est nul. Cependant en appliquant un champ, on modifie la répartition des domaines et il en résulte la variation de l'aimantation représentée en trait plein sur la *figure (.III.6.)* et appelée courbe de première aimantation: ainsi, au niveau macroscopique, un ferromagnétique est une substance qui acquiert généralement une forte aimantation sous l'action d'un champ.



**Figure (.III.6.) : Courbe d'aimantation d'un matériel! Non aimante ou courbe de première aimantation (trait plein) Cycle d'hystérésis (traits discontinus)**

Sous des champs magnétiques suffisamment élevés, l'aimantation tend à se saturer. Les lois d'approche à la saturation dont il est en principe possible de déduire l'aimantation spontanée si l'on fait ensuite varier continuellement le champ appliqué entre deux valeurs extrêmes,  $\pm H_0$  la variation de l'aimantation n'est plus réversible et décrit un cycle d'hystérésis. Outre une forte aimantation, la

## Chapitre III

---

### Propriétés Magnétiques

courbe de première aimantation ainsi que le cycle d'hystérésis comptent donner parmi les propriétés essentielles des substances ferromagnétiques. La plupart des applications technologiques sont basées sur l'existence de ce cycle.

Le champ coercitif «**H<sub>c</sub>**» représente la valeur du champ à partir de laquelle, le retournement des moments devient possible. Grâce au champ coercitif, on peut définir deux catégories de matériaux :

- **Matériaux durs** possédant une grande valeur du champ coercitif (centaines de KA/m), ils sont utilisés pour la réalisation des aimants permanents et les éléments de mémoire.
- **Matériaux doux** possédant une faible valeur du champ coercitif (quelques A/m), ils sont utilisés pour la conception des transformateurs et les pièces de blindage magnétique.

#### III.2 .5. Matériaux Ferrimagnétisme

Le ferrimagnétisme caractérise un matériau de type antiferromagnétique dans lequel les deux sous-réseaux n'ont pas la même aimantation (*Figure (.III.7.a.)*) : il n'y a alors plus compensation exacte de l'aimantation des deux sous-réseaux .Ce phénomène existe dans les matériaux comme les ferrites spinelles et grenats. Il en résulte, en dessous de la température d'ordre  $T_C$ , une aimantation spontanée de sorte que, comme le montrent les (*Figure (.III.7.b.)*) et (*Figure (.III.7.d.)*), les propriétés macroscopiques d'un ferrimagnétique dans cette gamme de températures peuvent présenter une ressemblance frappante avec celles d'un ferromagnétique.

## Chapitre III

### Propriétés Magnétiques

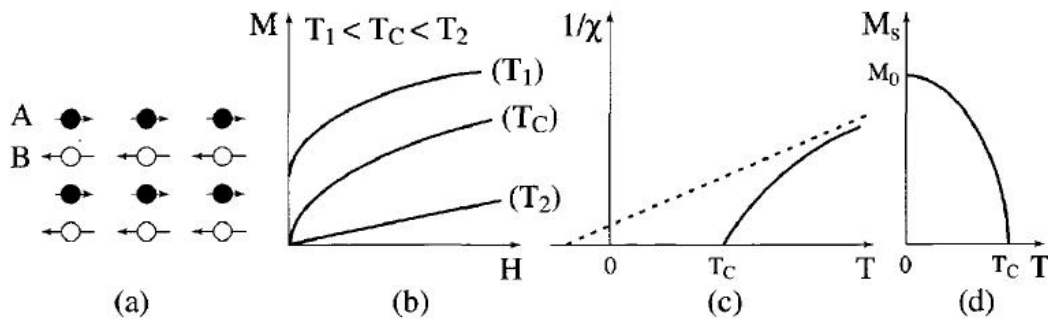


Figure (.III.7.) Evolution pour un matériau Ferrimagnétisme

(a) Réseau de spins.

(b) Variation sous champ de l'aimantation.

(c) Variation thermique de  $1/x$ .

(d) Variation thermique de l'aimantation spontanée.

Notons toute fois que l'aimantation spontanée des substances ferrimagnétiques peut présenter des variations thermiques beaucoup plus tourmentées que celle présentée sur la *figure (.III. 7. d.)*, avec en particulier la possibilité de s'annuler a une température  $T_{comp}$  inferieure à  $T_C$ , en raison de la compensation exacte des deux sous-réseaux :  $T_{comp}$  est alors appelée température de compensation. De même, si à très haute température, l'inverse de la susceptibilité magnétique varie à peu près linéairement avec la température *figure (.III.7. c.)*, elle s'écarte notablement de ce comportement linéaire en approchant de la température de Curie.

### III.3. Le magnétisme d'élément f

La configuration de base de la série des lanthanides est  $[Xe] 4f^n 5d^1 6s^2$  commence par le Lanthane (La), de configuration électronique  $4f^0$  et se poursuit jusqu'au Lutétium (Lu), de configuration  $4f^{14}$ , et par conséquent, les actinides possèdent des configurations  $[Rn] 5f^n 6d^2 7s^2$  allant de la  $5f^0$  de l'Actinium (Ac) à la  $5f^{14}$  du Lawrencium (Lr).



## Chapitre III

### Propriétés Magnétiques

---

Les éléments  $4f$  et  $5f$  présentent des effets relativistes scalaires et liés au couplage spin-orbite non négligeables, qui ont donc des conséquences sur leur chimie et leur spectroscopie.

Les couches non saturées  $4f$  et  $5f$  sont à l'origine du magnétisme des lanthanides et les actinides. Le comportement des éléments An (actinides) et Ln (lanthanides) au début et à la fin de la série est très différent : Celles dont la couche  $4f$  ( $5f$ ) est moins qu'à moitié remplie ( $n < 7$ ) sont appelées éléments légers (des degrés d'oxydation élevés). Celles dont la couche  $4f$  est au moins à moitié remplie ( $n \geq 7$ ) sont appelées éléments lourdes.

Les électrons  $4f$  ( $5f$ ) de l'ion libre sont soumis à trois interactions intra-atomiques principales : un potentiel central créé par le noyau et les couches remplies, l'interaction coulombienne (corrélation entre les électrons  $4f$  et  $5f$ ) et le couplage spin-orbite (interaction du spin de l'électron avec son propre moment orbital). L'apparition du moment magnétique se fait en deux étapes.

Dans un premier temps, il faut considérer le couplage entre les moments cinétiques orbital  $l_i$  et de spin  $s_i$  des électrons  $4f$  ( $5f$ ) induit par l'interaction coulombienne. Ce couplage est suffisamment important pour que les propriétés magnétiques de l'ion, à toutes températures, soient déterminées par le moment

cinétique orbital  $L = \sum_{i=1}^{i=n} l_i$  et le moment de spin  $S = \sum_{i=1}^{i=n} s_i$  de plus basse énergie.

Les valeurs de L et S sont données par les règles de Hund :

► La valeur de S doit être maximale, pour imposer aux électrons d'appartenir à des orbitales différentes et d'être donc éloignés autant que possible les uns des autres. Cette contrainte correspond à la minimisation de l'énergie de Coulomb. Ainsi, pour les lanthanides (actinides) légères  $S = n/2$  et pour les lanthanides (actinides) lourdes  $S = (14-n)/2$ , où n correspond au remplissage de la couche  $4f$  ( $5f$ ).

## *Chapitre III*

---

### *Propriétés Magnétiques*

► La valeur de  $L$  doit être maximale, compte tenu des restrictions imposées par la première règle et le principe de Pauli.

Dans un deuxième temps,  $L$  et  $S$  interagissent par le biais du couplage spin-orbite pour former le moment angulaire total  $\mathbf{J}=\mathbf{L}+\mathbf{S}$  auquel est lié le moment magnétique. L'effet du couplage spin-orbite est d'introduire une levée de dégénérescence qui conduit aux niveaux d'énergie électronique appelés multiplets. Ils correspondent aux différentes valeurs de  $J$  autorisées et sont chacun  $2J+1$  fois dégénérés. Le multiplet fondamental est tel que  $\mathbf{J}=\mathbf{L}+\mathbf{S}$  pour les éléments lourdes et  $\mathbf{J}=\mathbf{L}-\mathbf{S}$  pour les éléments légers.

## *Références*

- [1]. O. Kahn, Molecular Magnetism, VCH, New York, 1993
- [2]. C.J. O'Connor, Prog. Inorg. Chem., 30, 203 , 1982.
- [3]. P.W. Atkins, Chimie Physique, DeBoeck Université, 670, 2000.

*Résultats & discussions*

#### IV.1. Introduction

Avec les développements récents dans la physique de la matière condensée, beaucoup d'efforts ont été déployés pour une meilleure compréhension du comportement des matériaux. Comprendre la physique d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de ses propriétés structurales et magnétiques et électroniques. La simulation joue un rôle important dans la détermination de ces propriétés. Cette dernière fait minimiser les dépenses des expériences coûteuses et dangereuses où même inaccessibles au laboratoire et modéliser les phénomènes difficiles ou impossibles à réaliser expérimentalement. Parmi ces méthodes de simulation, on a utilisé la méthode FP-L/APW+lo [1,2] implémentée dans le code *Wien2k* [3].

#### IV.2. Détails de calculs

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs scalaires relativistes des propriétés structurales, magnétiques et électroniques des oxydes de type fluorite  $AO_2$  ( $A=Ce, Pr, Pa$  et  $Am$ ), en utilisant la méthode linéaire des ondes planes augmentées et a potentiel total plus les orbitales locales (*FP-LAPW+lo*) [1,2]. Cette dernière est implémentée dans le code *Wien2k* [3]. L'énergie d'échange et de corrélation est traitée par des approximations : l'approximation de la densité locale de spin LSDA [4], l'approximation du gradient généralisé GGA [5], les approximations LSDA+U et GGA+U [6]. Ces deux dernières approximations diffèrent de LSDA et GGA par une correction de type Hubbard qui tient compte de la forte corrélation des électrons des couches  $4f$  et  $5f$  des ions Lanthanides et Actinides respectivement. On signale que l'effet de l'interaction spin orbite (GGA+U+SO) est examiné dans cette étude.

Les fonctions de base sont des combinaisons de fonctions d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques (sphères muffin-tin) jusqu'à  $l_{max} = 10$ , quant la densité de charge de l'expansion de Fourier est à  $G_{max}=14$  (u.a)<sup>-1</sup> et en série de fourier dans la région interstitielle avec un paramètre de coupure  $R_{mt} * K_{max}$ , Le paramètre  $R_{mt} * K_{max}$  détermine la taille de la base dans la région interstitielle où  $R_{mt}$  est le plus petit rayon muffin tin et  $K_{max}$  la norme du

## Chapitre IV

### Résultats & discussions

plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres. Les différents paramètres d'entrés utilisés dans ces calculs sont (*les Rmts, les K-point, les Rmt\*Kmax*) classés dans le *Tableau (.IV.1.)*. Les structures choisies dans cette étude sont optimisées pour comparer leurs énergies à l'équilibre et établir par la suite les tendances de stabilité. Les paramètres de réseaux, les modules de compressibilité et leurs premières dérivées sont calculés par ajustement de la courbe qui représente la variation de l'énergie en fonction du volume en utilisant l'équation de Murnaghan [7].

**Tableau(. IV.1.): Les différents paramètres d'entrés utilisés dans ces calculs (les Rmts, les K-point, les Rmt\*Kmax).**

<b>Stabilité Structurale</b>			
<b>Cubique (225-Fm3m)</b>	<b>Rmt</b>	<b>K-points</b>	<b>Rmt*Kmax</b>
CeO <sub>2</sub>	Ce = 2.29, O = 1.96	56	7
PrO <sub>2</sub>	Pr = 2.00, O = 1.96	56	9
PaO <sub>2</sub>	Pa = 2.03, O = 1.96	56	9
AmO <sub>2</sub>	Am = 2.30, O = 1.96	56	9
<b>Orthorhombique (62-Pnma)</b>	<b>Rmt</b>	<b>K-points</b>	<b>Rmt*Kmax</b>
CeO <sub>2</sub>	Ce = 1.93, O = 1.71	45	7
PrO <sub>2</sub>	Pr = 2.00, O = 1.71	45	7
PaO <sub>2</sub>	Pa = 2.03, O = 1.71	45	7
AmO <sub>2</sub>	Am = 2.00, O = 1.71	45	7
<b>Stabilité Magnétique</b>			
<b>Cubique (225-Fm3m) FM</b>	<b>Rmt</b>	<b>K-points</b>	<b>Rmt*Kmax</b>
CeO <sub>2</sub>	Ce = 2.02, O = 1.96	56	9
PrO <sub>2</sub>	Pr = 2.00, O = 1.96	56	9
PaO <sub>2</sub>	Pa = 2.03, O = 1.96	56	9
AmO <sub>2</sub>	Am = 2.30, O = 1.96	56	9
<b>AFM-I-</b>			
CeO <sub>2</sub>	Ce = 2.00, O = 1.96	105	9
PrO <sub>2</sub>	Pr = 2.00, O = 1.96	105	9
PaO <sub>2</sub>	Pa = 2.03, O = 1.96	105	9
AmO <sub>2</sub>	Am = 2.30, O = 1.96	105	9

## Chapitre IV

### Résultats & discussions

#### Propriétés Electroniques

<i>Configuration électronique</i>	<i>Etat Magnétique Stable</i>
CeO <sub>2</sub> Ce: [Kr] 4f <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	Paramagnétique
PrO <sub>2</sub> Pr: [Kr] 4f <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	Antiferromagnétique
PaO <sub>2</sub> Pa: [Rn] 5f <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	Antiferromagnétique
AmO <sub>2</sub> Am: [Rn] 5f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	Antiferromagnétique
O: 1s <sup>2</sup> /2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	

L'étude des matériaux à haute pression représente un intérêt important du fait que la pression influe directement sur les liaisons chimiques, et par conséquent induit une modification sur la structure cristalline. La description microscopique de ces transitions fondamentales dans les matériaux est un grand défi pour les scientifiques qui utilisent simplement le calcul. Récemment, plusieurs groupes de recherche ont fait des progrès importants pour relever ce défi. Dans ce contexte, nous avons décidé d'étudier nos matériaux sous haute pression pour confirmer ou prédire leur phase la plus stable.

Le choix des structures candidates dans cette étude était basé sur une recherche très avancée dans cette famille de composés. Ces deux structures sont les plus utilisées pour ce genre de matériaux. La compréhension de leurs caractéristiques structurales est importante pour l'explication de leurs propriétés physiques. Ainsi, les structures cristallines utilisées dans ce travail sont représentées dans la *Figure (IV.1)*.

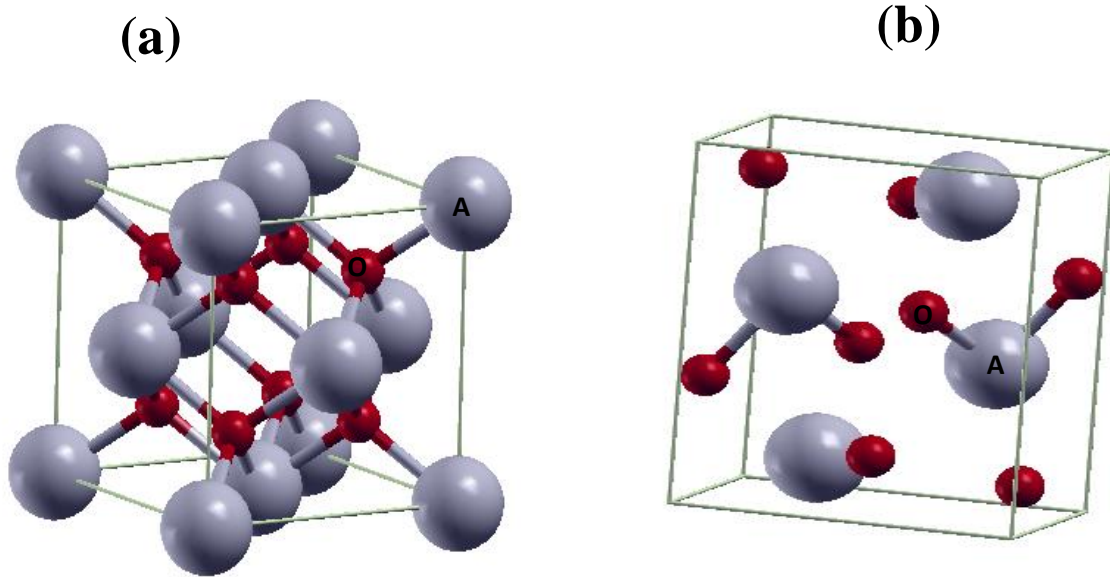


Figure (.IV.1.): Structures cristallines : (a) Cubique  $Fm-3m$ , (b) Orthorhombique  $Pnma$  de  $AO_2$  ( $A = Ce, Pr, Pa, Am$ ).

A partir des valeurs des énergies totales exposées sur les tableaux (.IV.2-5.), nous pouvons confirmer que la phase cubique ( $Fm-3m$ ) est la plus stable pour nos matériaux.

#### IV.2.1. Les propriétés structurales

Dans cette première partie, nous sommes intéressés par la détermination des propriétés structurales qui représente le premier pas important pour la compréhension des propriétés du point de vue microscopique. L'optimisation s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction du volume pour déterminer les paramètres structuraux du matériau.

Le paramètre du réseau d'équilibre  $a_0$  est donné par le minimum de la courbe d'énergie totale  $E_{tot}(V)$  en fonction du volume, le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B'$  sont déterminés en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation de Murnaghan [7]:



## Chapitre IV

### Résultats & discussions

---

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{\hat{B} (\hat{B} - 1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\hat{B}'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{\hat{B}} (V - V_0) \quad (\text{IV.1.})$$

Où :  $E_0$  : représente l'énergie correspondante au volume  $V_0$ .

$B_0$  : Le module de compressibilité qui est déterminé par la courbure de la courbe de l'équation (IV.1.) selon l'équation (IV.2.).

$\hat{B}$  : La dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression qui est déterminée par l'équation (IV.3.).

$V_0$  : est le volume de l'état fondamental correspondant au paramètre du réseau  $\alpha_0$  à l'état fondamental.

$$B = B_0 = \left( V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{V_0} \quad (\text{IV.2.})$$

$$\hat{B}' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (\text{IV.3.})$$

Les valeurs obtenus concernant le paramètre de maille à l'équilibre  $\alpha_0$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée première  $B'$  sont reportée dans les **tableaux** (.IV.2-5.).

## Chapitre IV

### Résultats & discussions

**Tableau (.IV.2.) : Les paramètres de maille d'équilibres  $a(\text{Å})$ , les modules de compressibilité  $B(\text{GPa})$  et leurs dérivées  $B'$ , du composé  $\text{CeO}_2$  dans les deux phases Cubique et orthorhombique, calculés par LDA et GGA comparés avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques.**

Matériau	Structures	Notre calculs (LDA)	Notre calculs (GGA)	Expérimente	Autres
<b>CeO<sub>2</sub></b>	Cubique 225 Fm-3m	$a(\text{Å}) = 5.374^a$ $B(\text{GPa})=206.901^a$ $B' = 3.367^a$ $E_{\text{min}}=-$ -245140.7019 eV	$a(\text{Å}) = 5.483^a$ $B(\text{GPa})= 173.96^a$ $B'=4.61^a$ $E_{\text{min}}=-$ 245343.0878 eV	$a(\text{Å})=5.411^b$ ,5.406 <sup>c</sup> $B(\text{GPa})=220^b$ , 230 <sup>c</sup> $B'=4.4^b$ , 4.0 <sup>c</sup>	$a(\text{Å})=5.423^d$ , 5.366 <sup>e</sup> , 5.39 <sup>f</sup> , 5.48 <sup>g</sup> $B(\text{GPa})=192.7^d$ , 210.1 <sup>e</sup> , 201 <sup>f</sup> , 187 <sup>g</sup> , 184 <sup>h</sup> $B' = 4.94^d$ , 4.4 <sup>e</sup> , 4.2 <sup>h</sup>
	Orthorhombique 62 Pnma	$a(\text{Å}) = 5.899^a$ $b(\text{Å}) = 3.604^a$ $c(\text{Å}) = 6.801^a$ $B(\text{GPa})= 227.79^a$ $B' = 5.31^a$ $b/a=0.6275$ $c/a=1.1724$ $E_{\text{min}}=-$ 245140.1178eV	$a(\text{Å}) = 6.010^a$ $b(\text{Å}) = 3.709^a$ $c(\text{Å}) = 6.953^a$ $B(\text{GPa})= 179.28^a$ $B' = 3.87^a$ $b/a=0.61974$ $c/a=1.1735$ $E_{\text{min}}=-$ 245342.2926eV	$a(\text{Å}) = 5.457^c$ $b(\text{Å})=3.427^c$ $c(\text{Å}) = 6.521^c$ $B(\text{GPa})=304^c$ $B' = 4^c$	$a(\text{Å}) = 5.962^d$ $b(\text{Å}) = 3.679^d$ $c(\text{Å}) = 6.903^d$ $B(\text{GPa})=142.8^d$ 302 <sup>i</sup> $B' = 6.79^d$

<sup>a</sup> Ref. [8], <sup>b</sup> Ref. [9], <sup>c</sup> Ref.[10], <sup>d</sup> Ref.[11], <sup>e</sup> Ref.[12,18 ], <sup>f</sup> Ref.[13], <sup>g</sup> Ref.[14], <sup>h</sup> Ref. [15], <sup>i</sup> Ref.[16].  
X-Ray diffraction [9, 10], Pseudo potential [11], PAW: LDA+U [12], PAW: PBE0 [13],  
PAW: GGA+U [14], TB-LMTO: LDA [16].

**Tableau (.IV.3.) : Les paramètres de maille d'équilibres  $a(\text{Å})$ , les modules de compressibilité  $B(\text{GPa})$  et leurs dérivées  $B'$ , du composé  $\text{PrO}_2$  dans les deux phases Cubique et orthorhombique, calculés par LDA et GGA comparés avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques.**

Matériau	Structures	Notre calculs (LDA)	Notre calculs (GGA)	Expérimente	Autres
<b>PrO<sub>2</sub></b>	Cubique 225 Fm3m	$a(\text{Å}) = 5.3128$ $B(\text{GPa})=202.2631$ $B' = 4.7958$ $E_{\text{min}}=-$ 255405.7467eV	$a(\text{Å}) = 5.4334$ $B(\text{GPa})=172.8966$ $B' = 4.1583$ $E_{\text{min}}=-$ 255612.20000	$a(\text{Å}) = 5.394^{a,b}$ $B = 187^{a,b}$	$a(\text{Å}) = 5.364^c$ , 5.392 <sup>d</sup> $B(\text{GPa})=176.8^c$ , 378 <sup>d</sup>
	Orthorhombique 62 Pnma	$a(\text{Å}) = 5.8122$ $b(\text{Å}) = 3.5762$ $c(\text{Å}) = 6.8038$ $B(\text{GPa})=216.0406$ $B' = 4.5217$ $b/a=0.6153$ $c/a= 1.1706$ $E_{\text{min}}=-$ 255405.3102eV	$a(\text{Å}) = 5.9434$ $b(\text{Å}) = 3.6567$ $c(\text{Å}) = 6.9599$ $B(\text{GPa})=178.1222$ $B' = 4.4429$ $b/a=0.6159$ $c/a= 1.1709$ $E_{\text{min}}=-$ 255611.7435eV	-	$a(\text{Å}) = 5.933^d$ $b(\text{Å}) = 3.726^d$ $c(\text{Å}) = 7.090^d$ $B(\text{GPa})=253^d$

<sup>a</sup>X-ray diffraction [9], <sup>b</sup> LSD [7], <sup>c</sup> SIC:LSD[17], <sup>d</sup> TB-LMTO:LDA [18].

## Chapitre IV

### Résultats & discussions

**Tableau (.IV.4.) : Les paramètres de maille d'équilibres  $a(\text{Å})$ , les modules de compressibilité  $B(\text{GPa})$  et leurs dérivées  $B'$ , du composé  $\text{PaO}_2$  dans les deux phases Cubique et orthorhombique, calculés par LDA et GGA comparés avec d'autres résultats expérimentaux.**

Matériau	Structures	Notre calculs (LDA)	Notre calculs (GGA)	Expérimente	Autres
<b>PaO<sub>2</sub></b>	Cubique 225 Fm3m	$a(\text{Å}) = 5.3754$ $B(\text{GPa}) = 242.6520$ $B' = 4.7418$ $E_{\text{min}} = -746637.3857\text{eV}$	$a(\text{Å}) = 5.4831$ $B(\text{GPa}) = 201.5987$ $B' = 4.4256$ $E_{\text{min}} = -747035.5002\text{eV}$	$a(\text{Å}) = 5.505^a, 5.509^b$	-
	Orthorhombique 62Pnma	$a(\text{Å}) = 5.8767$ $b(\text{Å}) = 3.5842$ $c(\text{Å}) = 6.8323$ $B(\text{GPa}) = 260.9731$ $B' = 4.6656$ $b/a = 0.6104$ $c/a = 1.1634$ $E_{\text{min}} = -746636.7579\text{eV}$	$a(\text{Å}) = 6.0182$ $b(\text{Å}) = 3.4839$ $c(\text{Å}) = 6.9968$ $B(\text{GPa}) = 253.801$ $B' = 4.3906$ $b/a = 0.5789$ $c/a = 1.1626$ $E_{\text{min}} = -747033.7297\text{eV}$	-	-

<sup>a</sup>Ref. [19], <sup>b</sup>Ref. [20].

**Tableau (.IV.5.) : Les paramètres de maille d'équilibres  $a(\text{Å})$ , les modules de compressibilité  $B(\text{GPa})$  et leurs dérivées  $B'$ , du composé  $\text{AmO}_2$  dans les deux phases Cubique et orthorhombique, calculés par LDA et GGA comparés avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques.**

Matériau	Structures	Notre calculs (LDA)	Notre calculs (GGA)	Expérimente	Autres
<b>AmO<sub>2</sub></b>	Cubique 225 Fm3m	$a(\text{Å}) = 5.1932$ $B(\text{GPa}) = 250.190$ $B' = 4.85$ $E_{\text{min}} = -834185.0234\text{eV}$	$a(\text{Å}) = 5.311^a$ $B(\text{GPa}) = 204.18^a$ $B' = 4.8^a$ $E_{\text{min}} = -834619.2185\text{eV}$	$a(\text{Å}) = 5.383^b,$ $5.375^c, 5.1391^d$ $B' = 280^d$	$a(\text{Å}) = (5.357, 5.375)^e,$ $5.42^f, 5.37^g,$ $B(\text{GPa}) = 209^f,$ $B' = 5.10^c,$ $(4.96, 4.99)^e,$
	Orthorhombique 62Pnma	$a(\text{Å}) = 6.1182$ $b(\text{Å}) = 3.3155$ $c(\text{Å}) = 6.5397$ $B(\text{GPa}) = 248.1431$ $B' = 4.5796$ $b/a = 0.5419$ $c/a = 1.0689$ $E_{\text{min}} = -834184.2337\text{eV}$	$a(\text{Å}) = 6.228^a$ $b(\text{Å}) = 3.454^a$ $c(\text{Å}) = 6.654^a$ $B(\text{GPa}) = 200.94^a$ $B' = 4.3^a$ $b/a = 0.540^a$ $c/a = 1.046^a$ $E_{\text{min}} = -834618.5389\text{eV}$	-	-

<sup>a</sup>Ref. [21], <sup>b</sup>Ref. [22], <sup>c</sup>Ref. [23], <sup>d</sup>Ref. [27], <sup>e</sup>HSE. [25], <sup>f</sup>Ref. [26], <sup>g</sup>HSE [24].

## Chapitre IV

### Résultats & discussions

Les positions des atomes dans la structure phase cubique Fm-3m pour notre matériaux ( $\text{AO}_2$ , A= Ce, Pr, Pa, Am) sont : A (0, 0,0) et O1 (0.25, 0.25, 0.25), O2 (0.75, 0.75, 0.75). Ainsi que les positions de phase Orthorhombique sont fournis dans le *Tableau (.IV.6.)* et le *Tableau (.IV.7.)* ci-dessous.

*Tableau (.IV.6.) : Les Paramètres Internes théoriques et expérimentaux du  $\text{CeO}_2$  dans la phase Orthorhombique 62-Pnma.*

Orthorhombique Pnma							
<sup>a</sup> Expérimentales				<sup>b</sup> Autres			
$\text{CeO}_2$	X	Y	Z	$\text{CeO}_2$	X	Y	Z
Ce	0.2393	0.25	0.4045	Ce	0.2458	0.25	0.0921
O1	0.0227	0.25	0.6621	O1	0.1359	0.25	0.4203
O2	0.1425	0.25	0.0745	O2	0.9876	0.75	0.1524

<sup>a</sup>Ref. [10], <sup>b</sup>Ref. [11].

## Chapitre IV

### Résultats & discussions

**Tableau (.IV.7.) : Les Paramètres Internes des matériaux  $CeO_2$ ,  $PaO_2$ ,  $PrO_2$  et  $AmO_2$  dans la phase Orthorhombique 62-Pnma.**

Notre Calcul				Notre Calcul			
(GGA)				(LDA)			
<b>CeO<sub>2</sub></b>	X	Y	Z	<b>CeO<sub>2</sub></b>	X	Y	Z
Ce	0.2458	0.25	0.09210	Ce	0.24627989	0.25	0.09730520
O1	0.1359	0.25	0.42030	O1	0.13673572	0.25	0.42137458
O2	0.98760	0.75	0.15240	O2	0.98868513	0.75	0.15526035
<b>PaO<sub>2</sub></b>	X	Y	Z	<b>PaO<sub>2</sub></b>	X	Y	Z
Pa	0.24804611	0.25	0.11677672	Pa	0.24738063	0.25	0.12011850
O1	0.13624870	0.25	0.43279606	O1	0.13685598	0.25	0.43576210
O2	0.96480164	0.75	0.16079849	O2	0.96322231	0.75	0.16384018
<b>AmO<sub>2</sub></b>	X	Y	Z	<b>AmO<sub>2</sub></b>	X	Y	Z
Am	0.22642654	0.25	0.10905464	Am	0.22865620	0.25	0.11442196
O1	0.15009076	0.25	0.43677950	O1	0.14759681	0.25	0.43907231
O2	0.98176922	0.75	0.16195054	O2	0.97760568	0.75	0.16239736
<b>PrO<sub>2</sub></b>	X	Y	Z	<b>PrO<sub>2</sub></b>	X	Y	Z
Pr	0.24529218	0.25	0.09481749	Pr	0.24610581	0.25	0.09633350
O1	0.13585377	0.25	0.42020726	O1	0.13624866	0.25	0.42033501
O2	0.98922021	0.75	0.15271090	O2	0.98875499	0.75	0.15400937

Les calculs des propriétés structurales ont été effectués en utilisant la GGA et la LDA. Les données obtenues sont les résultats d'un meilleur ajustement avec l'équation d'état de Murnaghan. Les variations des énergies totales en fonction du volume pour nos composés  $CeO_2$ ,  $PrO_2$ ,  $PaO_2$  et  $AmO_2$  dans les deux phases, sont tracées dans la *Figure (.IV.2.)*.

# Chapitre IV

## Résultats & discussions

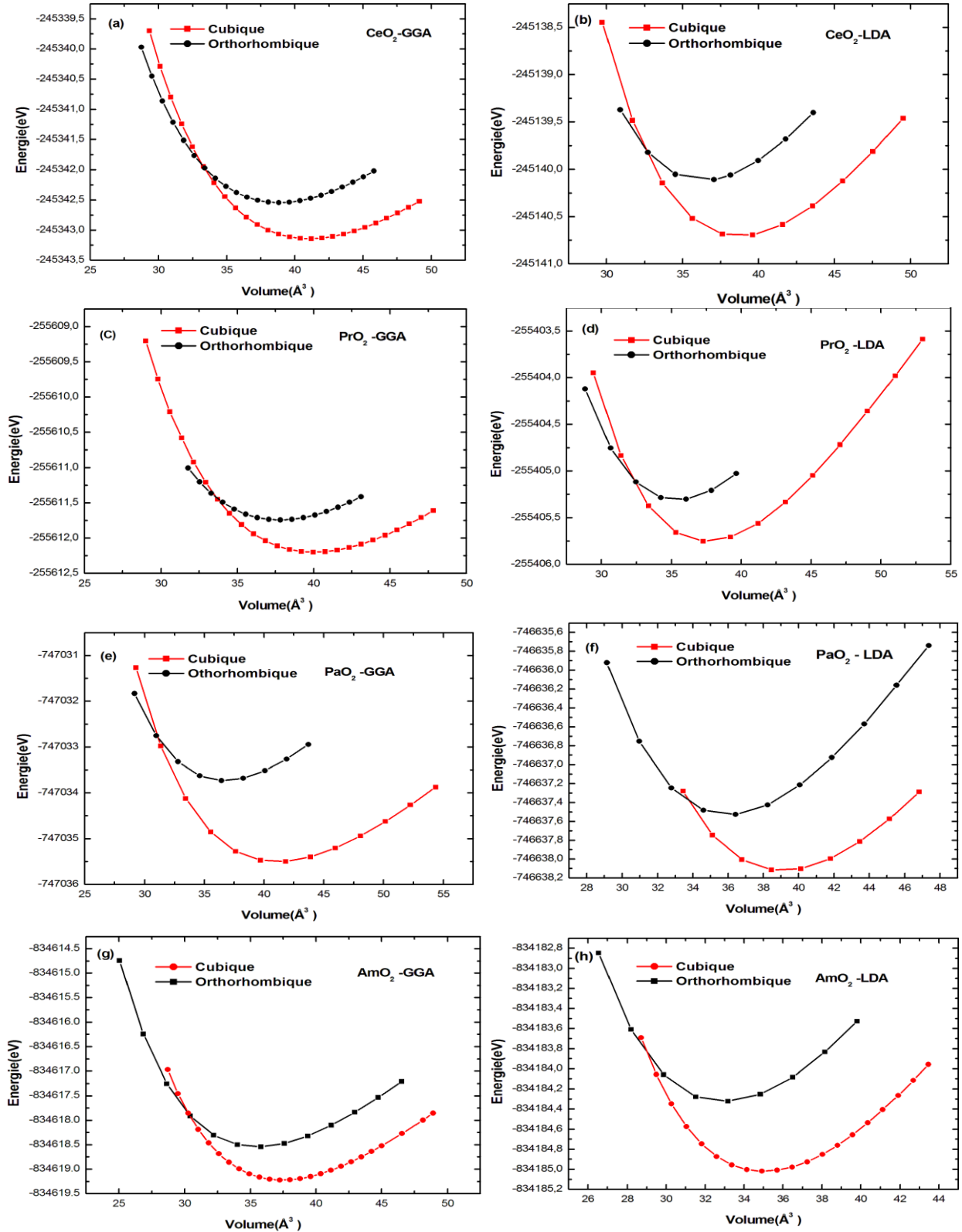


Figure (.IV.2.) : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les différentes structures de  $CeO_2$ ,  $PrO_2$ ,  $PaO_2$  et  $AmO_2$  en utilisant GGA et LDA

## Chapitre IV

### Résultats & discussions

---

Pour les composés  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{PaO}_2$ ,  $\text{PrO}_2$  et  $\text{AmO}_2$ , la *figure (.IV.2.)* montre que la phase cubique à faces centrées (Fm3m-225) est énergétiquement plus stable que la phase orthorhombique (Pnma-62).

Les propriétés structurales calculées (les paramètres du réseau, Les modules de compressibilité B(GPa) et leurs dérivées B') sont données dans les *tableaux (.IV.2-5.)* avec les résultats d'autres calculs et des études expérimentales.

pour nos calculs LDA, les paramètres du réseau dans la structure (Fm3m-225) sont 5.374 Å pour  $\text{CeO}_2$ , 5.3128 Å pour  $\text{PrO}_2$ , 5.3754 Å pour  $\text{PaO}_2$  et 5.1932 Å pour  $\text{AmO}_2$ , on remarque que le paramètre du réseau est moins de 0.68%, 1.5%, 2.35% et 3.38% par rapport aux données expérimentales. Une erreur bien connue de la LDA car elle sous-estime le volume de l'équilibre. En utilisant la GGA on a une correction de la valeur du volume d'équilibre mais avec une légère surestimation de 1.33%, 0.73%, 0.39% et 1.19% par rapport aux expérimentales [9], [7,9], [19] et [23] pour  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{PrO}_2$ ,  $\text{PaO}_2$  et  $\text{AmO}_2$  respectivement.

Les modules de compressibilité B(GPa) calculés sont de 206.901 GPa pour  $\text{CeO}_2$ , 202.26 GPa pour  $\text{PrO}_2$ , 242.65 GPa pour  $\text{PaO}_2$  et 250.19 GPa pour  $\text{AmO}_2$  avec une dérivée B' respective de 3.367, 4.79, 4.74 et 4.85 avec l'approximation LDA et 173.96 GPa pour  $\text{CeO}_2$ , 172.89 GPa pour  $\text{PrO}_2$ , 201.59 GPa pour  $\text{PaO}_2$  et 204.18 GPa pour  $\text{AmO}_2$  avec une dérivée B' respective de 4.61, 4.16, 4.43 et 4.8 avec l'approximation GGA.

Nos calculs sont en général en bon accord avec les calculs pseudo-potential ab initio d'A. Boudjemline et al [11] et les valeurs expérimentales [7, 9, 10, 19, 20,22, 23].

## Chapitre IV

### Résultats & discussions

---

Afin de déterminer la pression de transition ( $P_t$ ), on a choisi de tracer les courbes donnant l'évolution de l'énergie de Gibbs:

$$G = E_{TOT} + PV - TS \quad (\text{IV.4.})$$

Avec

$$V = V_0 \left( 1 + \frac{B'P}{B_0} \right)^{-\frac{1}{B'}} \quad (\text{IV.5.})$$

Afin de simplifier cette équation, on supprime le terme TS qui dépend de la température ( $T= 0\text{k}$ ) et Par l'introduction de l'équation (IV.5.) et l'équation de Murnaghan (IV.1.) dans l'équation de Gibbs (IV.4.) on trouve l'expression suivante :

$$G(P) = E_0 + \frac{B_0 V_0}{B' - 1} \left[ \left( 1 + \frac{B'P}{B_0} \right)^{\frac{B' - 1}{B'}} - 1 \right] \quad (\text{IV.6.})$$



## *Chapitre IV*

---

### *Résultats & discussions*

À partir d'une certaine valeur de pression, un nouvel arrangement atomique devient impératif, c-à-d une transition structurale de phase.

Les composés  $CeO_2$ ,  $PrO_2$ ,  $PaO_2$ ,  $AmO_2$  se transformés sous l'effet de la pression hydrostatique vers la structure orthorhombique-Pnma.

L'énergie libre de Gibbs devient égale à l'enthalpie,  $H=E+PV$ . Donc on détermine la pression de transition ( $P_t$ ), en cherchant la pression où les enthalpies de deux phases sont égales pour une pression donnée, une structure est plus stable si son enthalpie est la plus basse.

La pression de transformation de la structure Fm3m à la structure Pnma est obtenue à l'intersection entre les deux courbes d'enthalpie correspondantes pour chaque matériau. *Figure (.IV.3.)*.

## Chapitre IV

### Résultats & discussions

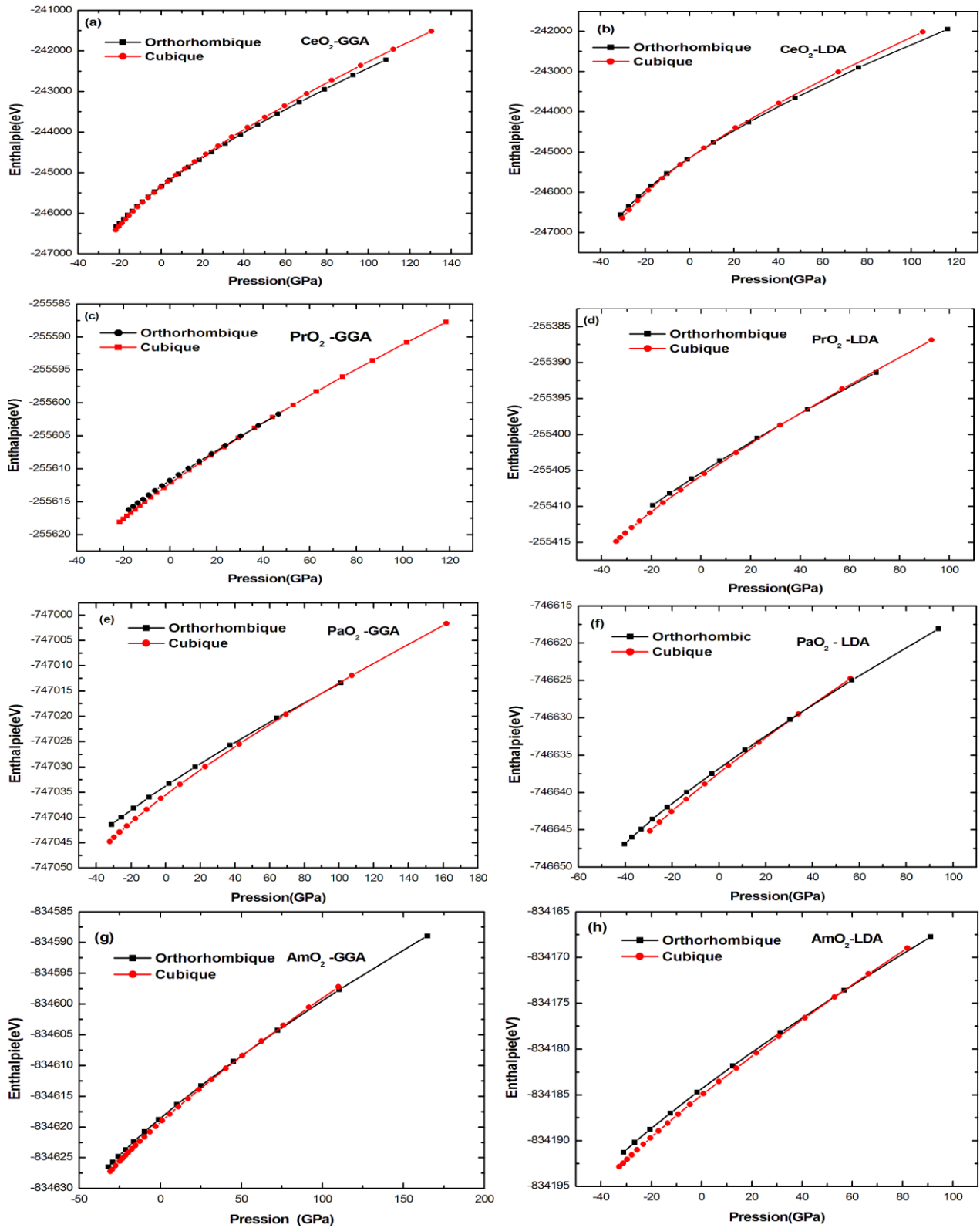


Figure (.IV.3.): L'enthalpie en fonction de la pression pour les différentes phases de  $CeO_2$ ,  $PrO_2$ ,  $PaO_2$ ,  $AmO_2$  par l'approximation GGA et LDA.

## Chapitre IV

### Résultats & discussions

A partir des enthalpies présentées sur la *Figure (.IV.3.)*. On déduit que la structure cubique(Fm3m) est la plus stable pour les pressions inférieures à la pression de transition qui est obtenue par l'égalité des enthalpies. Nous remarquons, que sous l'augmentation de la pression hydrostatique, la structure Cubique-Fm3m devient Orthorhombique-Pnma à la pression ( $P_t = 31.60$  (26.83), 37.93 (31.87), 83.32 (33.78) et 55.92 (52.99) (GPa)) en utilisant l'approximation GGA(LDA) pour  $CeO_2$ ,  $PrO_2$ ,  $PaO_2$  et  $AmO_2$  respectivement. Les valeurs obtenues par l'approximation GGA sont supérieures à celles observées dans l'approximation LDA.

Pour le  $CeO_2$ , nous avons trouvé que le résultat obtenu par l'approximation GGA est en excellent accord avec les données expérimentales 31GPa et 31.5GPa cités dans les références [10, 28].

Pour le  $PrO_2$ , on voit qu'il y a un accord avec les valeurs rapportées par les références [29, 30].

Pour les deux composés  $PaO_2$  et  $AmO_2$ , il n'y a aucune donnée expérimentale ou théorique pour comparer nos calculs. Le *Tableau (.IV.8.)* englobe les pressions de transition.

**Tableau (.IV.8.): Les pressions de transition  $P_t$  (GPa) calculées pour les composés  $CeO_2$ ,  $PrO_2$ ,  $PaO_2$  et  $AmO_2$ .**

Matériaux	Présent		Exp	Autres
	GGA	LDA		
$CeO_2$	31.60 <sup>a</sup>	26.83	31 <sup>b</sup> , 31.5 <sup>c</sup>	47 <sup>d</sup> , 34.7 <sup>e</sup> , 28.9 <sup>f</sup>
$PrO_2$	37.93	31.87	-	41.00 <sup>g</sup> , 33.9 <sup>e</sup>
$PaO_2$	83.32	33.78	-	-
$AmO_2$	55.9 <sup>h</sup>	52.99	-	-

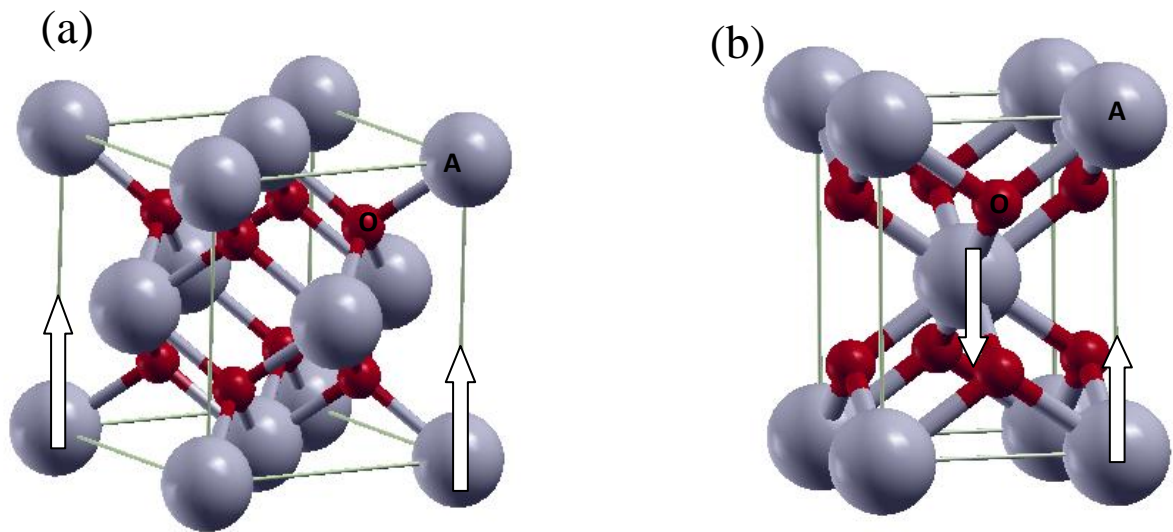
<sup>a</sup>Ref.[8], <sup>b</sup>Ref.[28], <sup>c</sup>Ref.[10], <sup>d</sup>Ref.[16], <sup>e</sup>Ref.[29], <sup>f</sup>Ref.[11], <sup>g</sup>Ref.[30], <sup>h</sup>Ref. [21].

Pseudo potential: GGA [11], TB-LMTO: LDA [16], TB-LMTO: LDA [30],

X-ray diffraction [29].

**IV.3. La stabilité magnétique**

Après la détermination de la structure la plus stable (cubique-Fm3m) pour nos composés  $AO_2$  ( $A = Ce, Pr, Pa, Am$ ), il est nécessaire d'étudier et de prédire les configurations magnétiques favorables pour ces matériaux. Pour cela, nous avons étudié les deux comportements magnétiques ferromagnétique et antiferromagnétique. La *Figure (.IV.4.)* montre les configurations magnétiques considérées.



**Figure (.IV.4.): Les représentations schématiques de l'arrangement de spin de l'élément A ( $A=Ce, Pr, Pa, Am$ ) dans les états : (a) FM et (b) AFM-I, des composé  $CeO_2, PrO_2, PaO_2$  et  $AmO_2$ .**

En utilisant la structure atomique optimisée obtenue précédemment (Cubique-225 Fm-3m) pour optimiser les deux structures magnétiques présentées dans la *Figure (.IV.4.)*: (a) FM et (b) AFM-I. Les courbes d'optimisation sont exposées sur la *Figure(. IV.5.)*.

# Chapitre IV

## Résultats & discussions

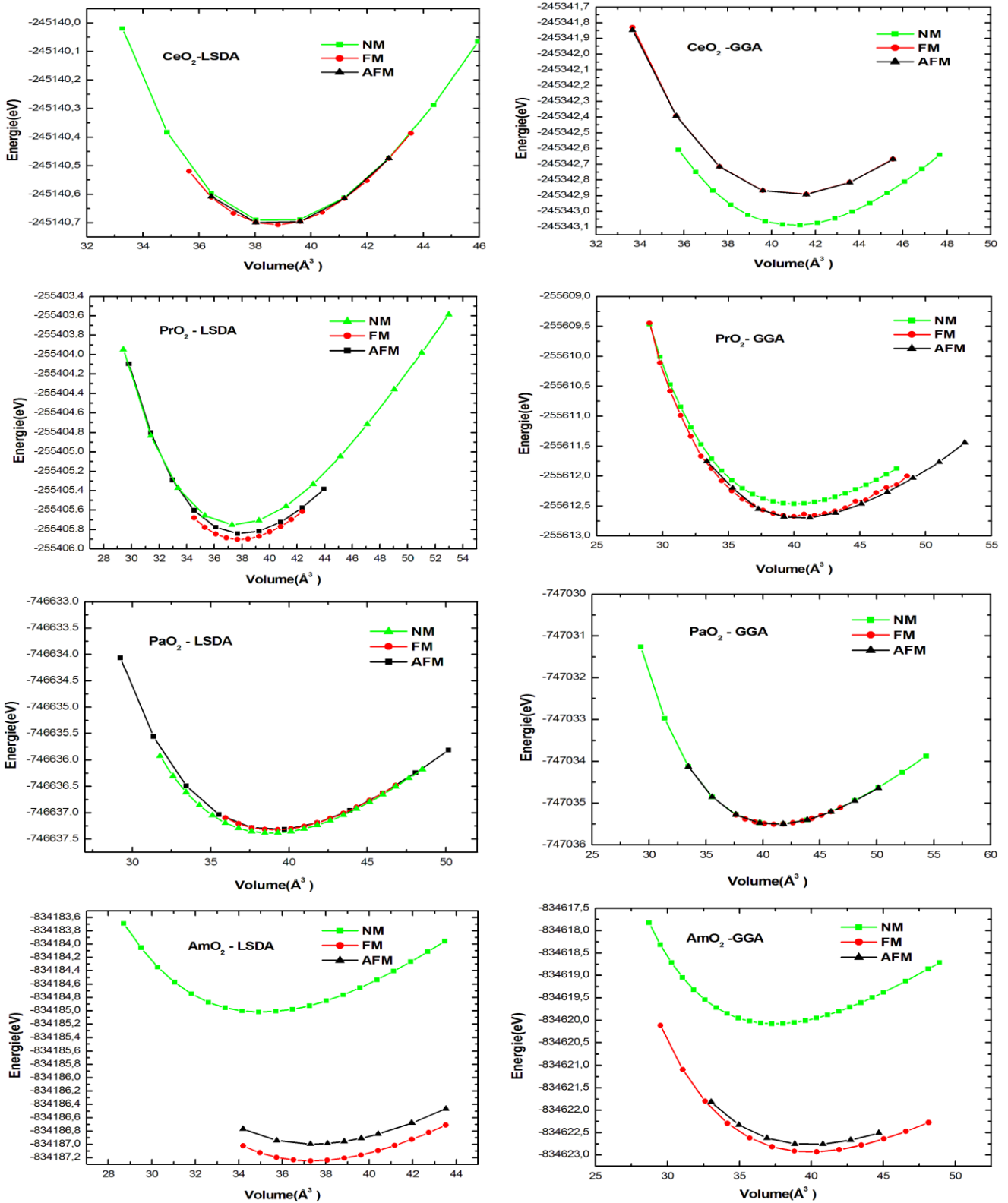


Figure (.IV.5.): Stabilité magnétique du  $AO_2$  ( $A=Ce, Pr, Pa, Am$ ) avec l'approximation LSDA et GGA.

## Chapitre IV

### Résultats & discussions

---

La **Figure (.IV.5.)** montre clairement que l'état paramagnétique est plus stable pour le  $\text{CeO}_2$ , ce qui est en bon accord avec l'expérimentale [9] et  $\text{AmO}_2$  est stable dans l'état ferromagnétique ce qui est contrairement avec l'expérimentales [22,23] et pour les deux autres matériaux leurs comportements magnétiques restent vagues.

Nous avons vu que les fonctionnelles LSDA et GGA possèdent des limitations, les approximations LSDA et GGA ne sont pas les méthodes les plus adaptées pour étudier les propriétés magnétiques de ces matériaux ayant des orbitales " $f$ ". Pour cela nous proposons de reprendre les calculs trouvés précédents en utilisant la DFT+U avec les deux approximations : GGA+U et LSDA+U pour améliorer les résultats obtenus. Le terme "U" désigne l'interaction de Coulomb intra atomique s'appliquant aux orbitales localisées " $f$ " pour corriger des erreurs de la DFT. Il faut tout d'abord trouver la valeur du paramètre d'Hubbard.

#### IV.4. L'effet de l'approximation GGA (LSDA) +U

La description et la compréhension des propriétés électroniques des matériaux fortement corrélés sont de grands problèmes pour les calculs ab initio [31]. C'est le cas du comportement de certains oxydes de métaux de transition. Les propriétés intéressantes des oxydes de métaux de transition caractérisés par les orbitales ( $d$ ) [32, 33] du métal et sont liées à la capacité des atomes du métal à assumer des états d'oxydation multiples. Ceci concerne non seulement les oxydes de métaux de transition, mais aussi les oxydes des actinides et lanthanides, tel que l'oxyde de cérium qui possède deux états d'oxydation notés III et IV selon l'occupation partielle ou la non occupation de l'orbital ( $f$ ) [34]. Afin de traiter correctement les électrons ( $f$ ), il est possible d'introduire les corrélations électroniques par le terme d'Hubbard U (GGA+U ou LSDA+U), où U est le potentiel de corrélation électronique. Par définition le terme d'Hubbard U représente à la limite atomique, l'énergie nécessaire pour faire passer un électron d'une orbitale corrélée à une autre.

##### IV.4.1. le paramètre U

En présence des orbitales  $4f$  ou  $5f$  des terres rares ou actinides, l'approximation de densité locale de spin (LSDA) employé souvent et également

## Chapitre IV

### Résultats & discussions

---

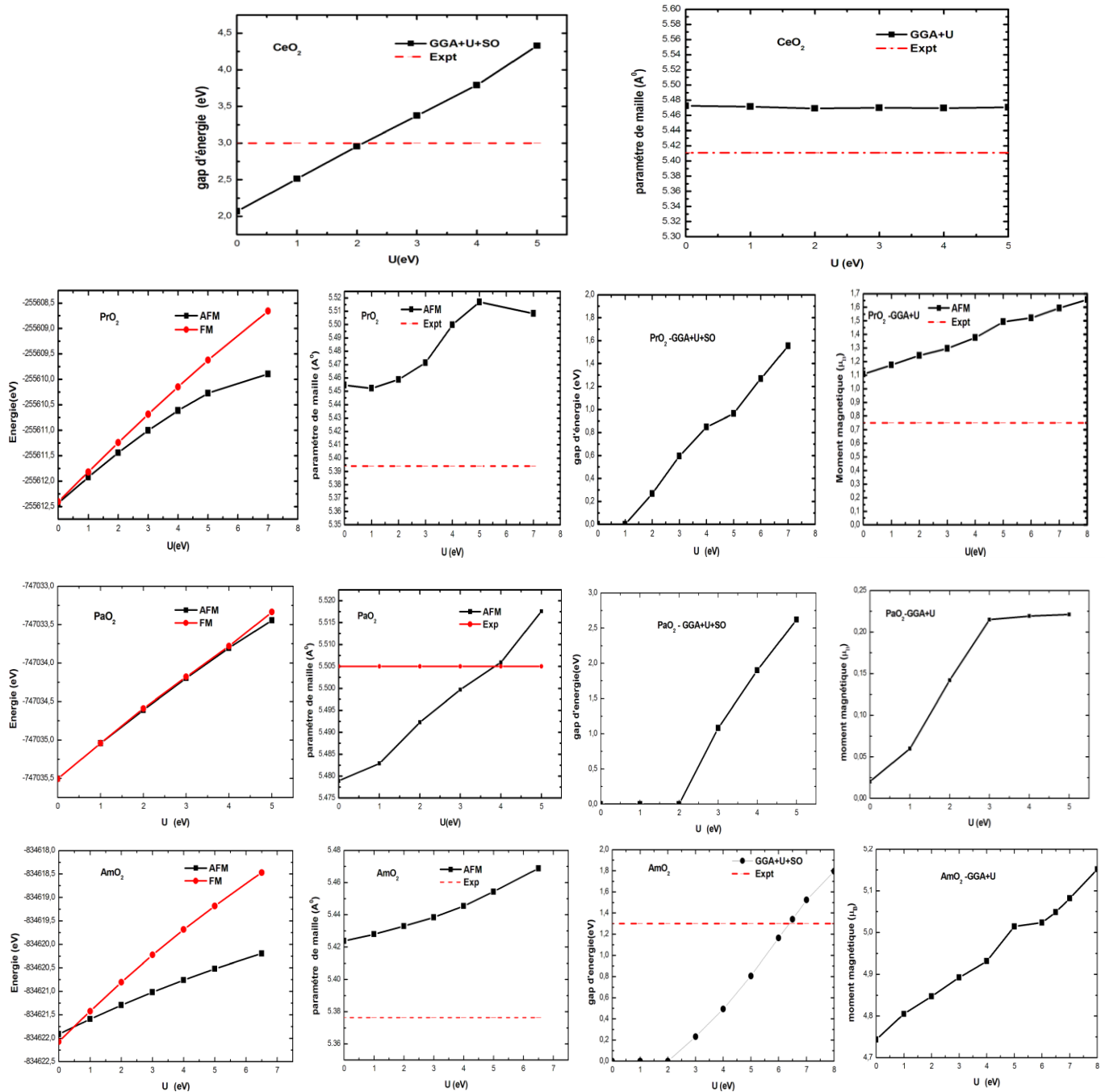
l'approximation du gradient généralisé (GGA) conduisent à une description qualitativement incorrecte du placement de l'énergie  $4f$  ( $5f$ ). Un problème proportionnel est que les propriétés structurales, dues à la localisation incorrecte prévue des états  $4f$  ( $5f$ ), sont souvent décrites incorrectement. Il existe un certain nombre d'approches pour surmonter ces limitations. Certains travaux adoptent un paramètre d'Hubbard  $U$  afin de considérer la répulsion de coulomb entre les électrons  $4f$  ( $5f$ ) fortement localisés. Les paramètres dans un tel modèle sont traités comme des paramètres de réglage. Dernièrement, le calcul de ces paramètres est devenu énormément indispensable. Puisqu'il est bien connu que de tels calculs (avec la LSDA [4], GGA [5]) ne peuvent pas décrire la forte corrélation entre les électrons  $f$ , nous avons ajouté l'interaction de coulomb effective  $U_{eff}=U-J$  basé sur les études de modèle de Hubbard, ces orbitales sont traitées avec un potentiel dépendant de l'orbitale qui est associé du potentiel de Coulomb  $U$  et des interactions d'échange  $J$ . La définition du paramètre  $U$  a été discutée par Anisimov et Gunnarsson [6]. A conclu que  $U$  ( $J=0$ ) de la DFT donne une constante d'équilibre de réseau en meilleur accord avec les expériences.

Au cours de ce travail, Nous allons étudier la variation de l'énergie totale de la phase Ferromagnétique et Antiferromagnétique, du paramètre de maille, du moment magnétique et la minimisation de l'énergie de gap avec la variation d'Hubbard  $U$ , nous utilisons l'approximation GGA. Le choix de la gamme des valeurs de  $U$  se fait par rapport aux valeurs des références expérimentales. La **Figure (.IV.6.)** et Le **Tableau (.IV.9-12.)** nous donnent le paramètre  $U$  optimisé qui sera utilisé pour calculer les propriétés structurales, magnétiques, électroniques. Ce paramètre nous permet de trouver des meilleures propriétés physiques pour nos matériaux. Nous avons soigneusement examiné comment ces propriétés sont affectées par le choix de  $U$ . A partir des courbes de la **Figures (.IV.6.)** nous avons montré que les trois matériaux  $AO_2$  ( $A=Pr, Pa$  et  $Am$ ) ont l'état antiferromagnétique avec une valeur de  $U = 7.00, 4.00$  et  $6.50$  eV pour  $PrO_2, PaO_2$  et  $AmO_2$  respectivement. Concernant le choix de  $U$  pour le  $CeO_2$ , nous remarquons que pour l'approximation GGA+U+SO, la valeur de l'énergie de gap  $E_g$  (O 2p-Ce 4f) 2.956 eV trouvée pour une valeur de  $U$

## Chapitre IV

### Résultats & discussions

égale à 2 eV "Figure (.IV.6.)", concorde bien avec l'énergie de gap expérimentale 3 eV et celui trouve dans la référence [35].



**Figure (.IV.6.):** La variation: de l'énergie totale (eV) par (GGA+U), du paramètre de maille (Å) par (GGA+U), du gap d'énergie par (GGA+U+SO) et du moment magnétique ( $\mu_B$ ) par (GGA+U) de CeO<sub>2</sub>, PrO<sub>2</sub>, PaO<sub>2</sub> et AmO<sub>2</sub> en fonction du potentiel d'Hubbard  $U$ .



#### IV.4.2. L'effet du potentiel d'Hubbard

L'approximation du gradient généralisé GGA est inadéquate pour décrire la structure électronique des semi-conducteurs et des isolants pour certains matériaux. A titre d'exemple, les oxydes de métaux de transitions FeO et CoO [36] sont prédits métalliques par la GGA alors qu'ils sont isolants. Le Gd (Gadolinium) est métallique avec cette approximation alors qu'il est un semi conducteur. Cet échec est dû au fait que les fortes corrélations électroniques sont mal représentées et les interactions coulombiennes intra-atomiques sont sous- estimées dans cette approximation. La cause qui nous pousse d'aller plus loin en utilisant le modèle d'Hubbard surtout pour les matériaux qui ont les états  $4f$  ou  $5f$ . Ces nouvelles méthodes qui utilisent ce model sont dites LSDA(GGA) +U. L'idée fondamentale de ces méthodes consiste à séparer le potentiel électronique en deux parties. Une partie d'électrons délocalisés qu'on peut correctement et facilement décrire avec le potentiel GGA ou LSDA, et une partie d'électrons localisés (les électrons  $f$  des terres rare et des Actinides ou les électrons  $d$  des métaux de transition). La méthode GGA +U nous a permis d'améliorer très nettement les résultats obtenus et d'aborder correctement la structure électronique et les propriétés magnétiques. La **Figure (IV.7.)** présente le volume d'équilibre  $V_0$  pour les deux potentiels d'échange et de corrélation que nous avons utilisés (GGA (LSDA) +U), à l'exception du CeO<sub>2</sub> composé paramagnétique dans la structure cubique. Les courbes ont été obtenues par un ajustement de l'énergie totale en fonction du volume (Voir **Tableau (IV.9-12.)**).

## Chapitre IV

### Résultats & discussions

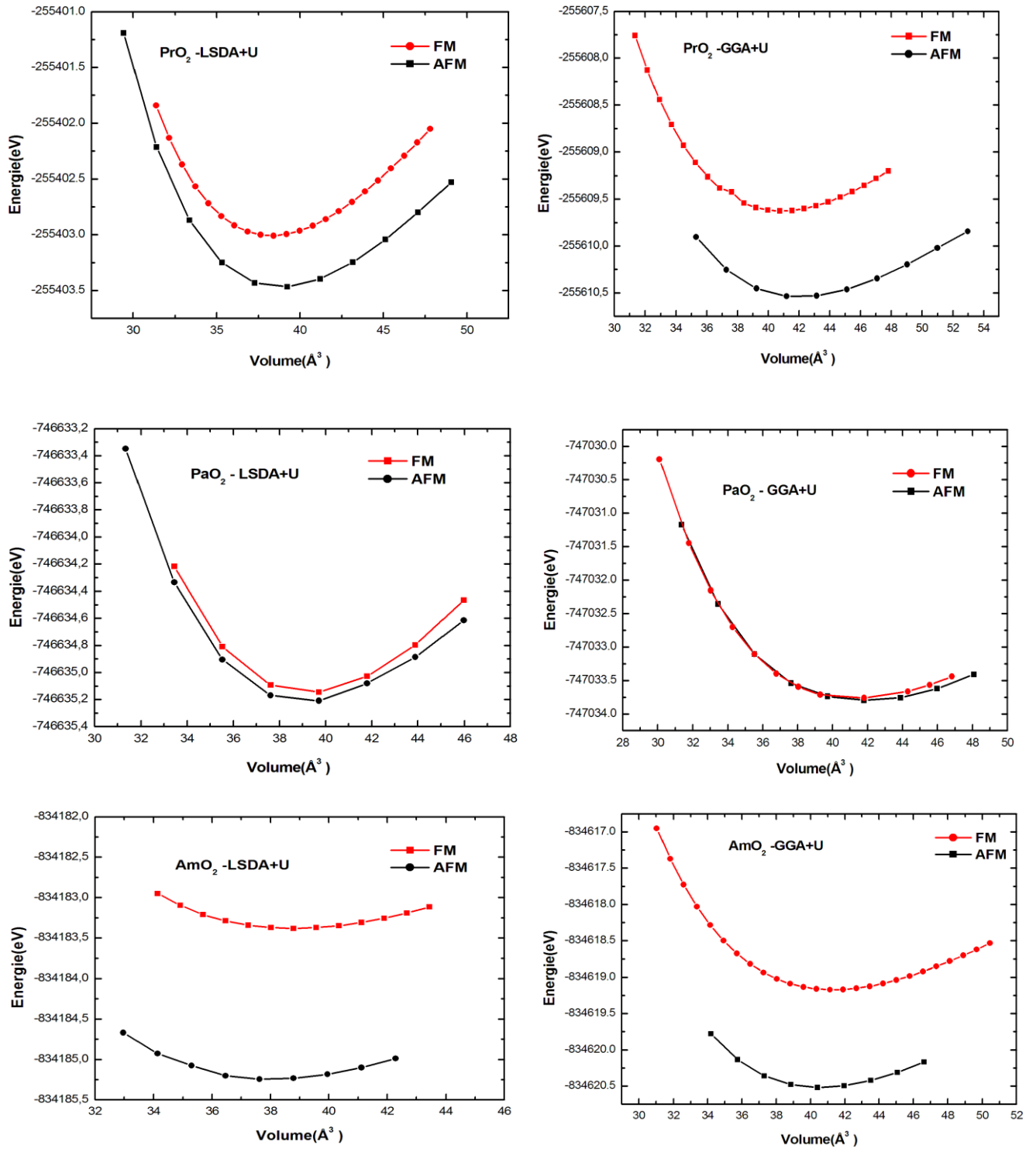


Figure (.IV.7.) : Stabilité magnétique du AO<sub>2</sub> (A= Pr, Pa, Am) avec l'approximation LSDA+U et GGA+U.

## Chapitre IV

### Résultats & discussions

---

Pour  $U = 2\text{eV}$ ,  $7\text{eV}$ ,  $4\text{eV}$  et  $6.5\text{eV}$  nous trouvons ces paramètres de réseau avec l'approximation GGA+U (LSDA+U)  $5.4890$  ( $5.3790$ ) Å,  $5.5083$  ( $5.3772$ ) Å,  $5.5059$  ( $5.3915$ ) Å et  $5.4687$  ( $5.3403$ ) Å pour les composées  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{PrO}_2$ ,  $\text{PaO}_2$  et  $\text{AmO}_2$  respectivement. On constate qu'on a un excellent accord avec des données expérimentales [9, 10, 37, 38, 20, 19] et théoriques [14, 24,43] pour  $\text{PaO}_2$  et  $\text{CeO}_2$  avec GGA+U par contre les paramètres de maille pour  $\text{PrO}_2$  et  $\text{AmO}_2$  sont légèrement au dessus en les comparant avec les valeurs expérimentales [9, 7, 39, 22, 23] et en bon accord avec d'autres résultats théoriques [25, 40, 41]. Les résultats de cette étude sont sur le *Tableau (.IV.9-12.)* et la *Figure (. IV.7.)* indique que l'état AFM-I est la plus stable par les deux méthodes GGA+U et LSDA+U pour les composées  $\text{PrO}_2$ ,  $\text{PaO}_2$  et  $\text{AmO}_2$ .

## Chapitre IV

### Résultats & discussions

**Tableau (.IV.9.):** les paramètres du réseau  $a_0(\text{Å})$ , les modules de compressibilité  $B_0(\text{GPa})$ , leurs premières dérivées  $B_0'$  du composé  $\text{CeO}_2$ , calculées par la GGA, LSDA, GGA+U et LSDA+U comparés avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

Matériau	Approximations	$a_0(\text{Å})$	$B_0(\text{GPa})$	$B_0'$	E(eV)	
CeO <sub>2</sub>	GGA+U (2eV)	5.4890	179.7762	4.9808	-245342.2961	
	LDA+U (2eV)	5.3790	215.0261	4.6465	-245140.1019	
	Exp	5.411 <sup>a</sup>	204 <sup>a</sup>	-	-	
		5.41 <sup>b, c</sup>	230 <sup>b, d</sup>	-	-	
	Autres calculs					-
	PAW (GGA+U) <sup>e</sup>	5.480 <sup>e</sup>	187.0 <sup>e</sup>	-	-	
	PAW (GGA+U) <sup>f</sup>	5.380 <sup>f</sup>	202.4 <sup>f</sup>	-	-	
PAW (LDA+U) <sup>g</sup>	5.400 <sup>g</sup>	217 <sup>g</sup>	-	-		
PAW (LDA+U) <sup>h</sup>	5.366 <sup>h</sup>	210.1 <sup>h</sup>	4.4 <sup>h</sup>	-		

<sup>a</sup>Ref.[9], <sup>b</sup>Ref.[10], <sup>c</sup>Ref.[37], <sup>d</sup>Ref.[38], <sup>e</sup>Ref.[14], <sup>f</sup>Ref.[42], <sup>g</sup>Ref.[43], <sup>h</sup>Ref.[12].

**Tableau (.IV.10.) :** les paramètres du réseau  $a_0(\text{Å})$ , les modules de compressibilité  $B_0(\text{GPa})$ , leurs premières dérivées  $B_0'$  et les différences totales d'énergies  $\Delta E_{(AFM-FM)}$  entre la phase Antiferromagnétique (AFM-I) et la phase Ferromagnétique (FM) du composé  $\text{PrO}_2$ , calculés par la GGA, LSDA, GGA+U et LSDA+U comparés avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

Matériau	Approximations	$a_0(\text{Å})$	$B_0(\text{GPa})$	$B_0'$	E(eV)	$\Delta E_{(AFM-FM)}$ (eV)
PrO <sub>2</sub>	GGA	FM 5.4373	167.6636	4.7128	-255612.4045	-0.0284
		AFM 5.4546	165.5210	4.2861	-255612.4329	-0.0284
	GGA+U(7eV)	FM 5.4714	155.9884	4.6178	-255609.6223	-0.2745
		AFM 5.5083	145.9051	4.6368	-255609.8968	-0.2745
	LSDA	FM 5.3279	208.4801	4.9155	-255405.9032	0.0601
		AFM 5.3366	204.0756	4.2132	-255405.8431	0.0601
	LSDA+U(7eV)	FM 5.3500	196.5537	4.9529	-255403.0048	-0.4593
		AFM 5.3772	175.8823	4.9302	-255403.4641	-0.4593
	Exp	5.386 <sup>a</sup>	187 <sup>b</sup>	-	-	-
		5.394 <sup>b</sup>		-	-	-
FP-(L)APW+lo-GGA <sup>c</sup>	5.380 <sup>c</sup>	189.38 <sup>c</sup>	4.01 <sup>c</sup>	-	0.56 <sup>c</sup>	
SIC-LSD <sup>d</sup>	5.364 <sup>d</sup>	176.8 <sup>d</sup>	-	-	-	
TB-LMTO <sup>e</sup>	5.392 <sup>e</sup>	378 <sup>e</sup>	-	-	-	
FPLMTO-SIC-LSD <sup>f</sup>	3.397 <sup>f</sup>	-	-	-	-	

<sup>a</sup>Ref.[39], <sup>b</sup>Ref.[9,7], <sup>c</sup>Ref.[44], <sup>d</sup>Ref.[17], <sup>e</sup>Ref.[18], <sup>f</sup>Ref.[45].

## Chapitre IV

### Résultats & discussions

**Tableau (.IV.11.) : les paramètres du réseau  $a_0(\text{Å})$ , les modules de compressibilité  $B_0(\text{GPa})$ , leurs premières dérivées et les différences totales d'énergies  $\Delta E_{(AFM-FM)}$  entre la phase Antiferromagnétique (AFM-I) et la phase Ferromagnétique (FM) du composé  $\text{PaO}_2$  calculés par la GGA, LSDA, GGA+U et LSDA+U comparés avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques.**

Matériau	Approximations	$a_0(\text{Å})$	$B_0(\text{GPa})$	$B_0'$	E(eV)	$\Delta E_{(AFM-FM)}$ (eV)
<b>PaO<sub>2</sub></b>	GGA	FM 5.4783 AFM 5.4789	204.2056 202.4990	4.8994 4.7825	-747035.5059 -747035.5065	-0.0006
	GGA+U(4eV)	FM 5.4878 AFM 5.5059	201.2057 172.1915	4.5578 5.1822	-747033.7809 -747033.8048	-0.0239
	LSDA	FM 5.3847 AFM 5.3869	248.7718 239.5110	5.1837 4.4990	-746637.3248 -746637.3184	0.0064
	LSDA+U(4eV)	FM 5.3942 AFM 5.3915	253.3937 226.9242	4.7330 5.4705	-746635.1487 -746635.2056	-0.0569
	Exp	5.509 <sup>a</sup> , 5.505 <sup>b</sup>	-	-	-	-
	HSE(VASP) <sup>c</sup>	FM 5.483 <sup>c</sup> AFM 5.501 <sup>c</sup>	-	-	-	-
	PBE+U <sup>c</sup>	5.544 <sup>c</sup>	-	-	-	-
	HSE+SOC(VASP) <sup>c</sup>	FM 5.494 <sup>c</sup> AFM 5.499 <sup>c</sup>	-	-	-	-
	HSE (Gaussian) <sup>d</sup>	5.518 <sup>d</sup>	-	-	-	-

<sup>a</sup>Ref.[20], <sup>b</sup>Ref.[19], <sup>c</sup>Ref.[25], <sup>d</sup>Ref.[24].

## Chapitre IV

### Résultats & discussions

**Tableau (.IV.12.) : les paramètres du réseau  $a_0(\text{Å})$ , les modules de compressibilité  $B_0(\text{GPa})$ , leurs premières dérivées  $B_0'$  et les différences totales d'énergies  $\Delta E_{(AFM-FM)}$  entre la phase Antiferromagnétique(AFM-I) et la phase Ferromagnétique (FM) du composé  $\text{AmO}_2$ , calculés par la GGA, LSDA, GGA+U et LSDA+U comparés avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques.**

Matériau	Approximations	$a_0(\text{Å})$	$B_0(\text{GPa})$	$B_0'$	E(eV)	$\Delta E_{(AFM-FM)}$ (eV)
AmO <sub>2</sub>	GGA	FM 5.4275 AFM 5.4237	177.4110 177.1308	4.7042 4.6663	-834622.0733 -834621.9114	0.1619
	GGA+U(6.5eV)	FM 5.5139 AFM 5.4687	149.8512 157.6684	4.5169 4.9449	-834618.4710 -834620.1972	-1.7262
	LSDA	FM 5.3055 AFM 5.3057	226.9255 225.3390	5.0862 5.1232	-834187.2490 -834186.9973	0.2517
	LSDA+U(6.5eV)	FM 5.3731 AFM 5.3403	261.7014 209.4723	5.1055 3.9292	-834183.3828 -834185.2421	-1.8593
	Exp	5.383 <sup>a</sup> , 5.375 <sup>b</sup>	-	-	-	-
	PAW GGA <sup>c</sup>	5.401 <sup>c</sup>	179.3 <sup>c</sup>	4.10 <sup>c</sup>	-	
	PAW LSDA <sup>c</sup>	5.280 <sup>c</sup>	217.7 <sup>c</sup>	4.50 <sup>c</sup>	-	
	PAW (GGA+U) <sup>c</sup>	5.484 <sup>c</sup> (u=4eV) 5.499 <sup>c</sup> (u=5eV)	140.1 <sup>c</sup> 126.3 <sup>c</sup>	4.81 <sup>c</sup> 5.16 <sup>c</sup>		
	PAW (LSDA+U) <sup>c</sup>	5.351 <sup>c</sup> (u=4eV) 5.360 <sup>c</sup> (u=5eV)	187.7 <sup>c</sup> 172.7 <sup>c</sup>	4.68 <sup>c</sup> 4.79 <sup>c</sup>		
	(GGA+U) <sup>d</sup> (LDA+U) <sup>d</sup>	5.441 <sup>d</sup> (u=4.8eV) 5.336 <sup>d</sup> (u=4.8eV)				
	HSE(VASP) <sup>e</sup> HSE <sup>f</sup>	5.357 <sup>e</sup> , 5.375 <sup>e</sup> 5.37 <sup>f</sup>	-	-	-	-

<sup>a</sup>Ref.[22], <sup>b</sup>Ref.[23], <sup>c</sup>Ref.[41], <sup>d</sup>Ref.[40], <sup>e</sup>Ref.[25], <sup>f</sup>Ref.[24].

## Chapitre IV

### Résultats & discussions

---

**HSE** : Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid density functional.

**PAW** : projected-augmented-wave potential methods.

**PBE** : gradient-corrected Perdew-Burke-Ernzerhof .

**GGA** : geralized gradient approximation .

**LSDA**: local spin density approximation.

**SIC** : self-interaction-corrected.

**VASP**: Vienna ab initio simulations package.

**FP-LMTO**: full potential linear muffin–tin orbitals method.

#### IV.5. Les propriétés électroniques et magnétiques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents atomes de ces matériaux. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités d'états et les densités de charge.

A l'aide de la méthode FP-LAPW+lo (calcul scalaire relativiste en introduisant le couplage spin-orbite), on calcule les propriétés électroniques et magnétiques de notre composé CeO<sub>2</sub> (225-Fm3m) Paramagnétique dans la structure cubique et PrO<sub>2</sub>, PaO<sub>2</sub> et AmO<sub>2</sub> sont des antiferromagnétiques en utilisant des différentes approximations pour le potentiel d'échange et de corrélation : l'approximation de gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-GGA) [5] et la GGA+*U*. En général, cette dernières a donné des valeurs en bon accord avec l'expérience. Le couplage spin-orbite (GGA+*U*+*SO*) est tenu en compte dans cette étude.

##### IV.5.1. Les structures de bandes

Pour nos matériaux, les électrons sont fortement localisés. La répulsion de coulomb entre les électrons devrait être prise en considération. Car il n'y a aucune fonctionnelle d'échange et de corrélation qui peut inclure ces orbitales d'une manière indépendante, une approche plus simple est d'ajouter le potentiel Hubbard comme l'énergie de répulsion. Ceci est connu comme le calcul de GGA+*U*. Il y a de différentes manières dont ceci peut être mis en application. Dans notre travail, nous avons employé la méthode d'Anisimov [6]. Il est intéressant de noter que les propriétés électroniques tels que la structure de bande, densité d'états et de la densité de charge

## Chapitre IV

### Résultats & discussions

---

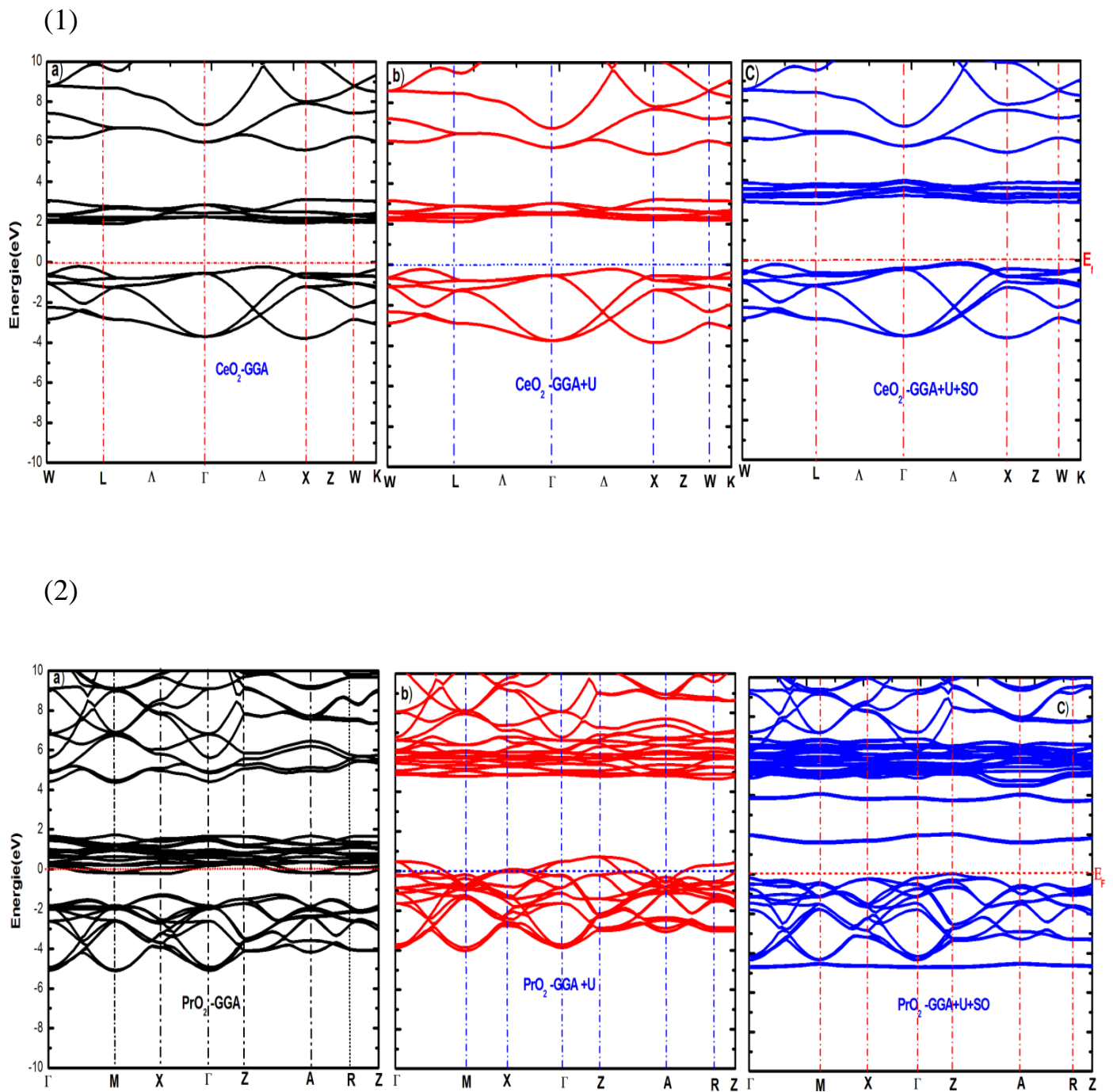
sont présentés seulement pour le cas des spin-up car ils sont identiques à ceux des spin-down *Figures (.IV.12-13.)* dans le cas de la phase AFM-I. Les structures de bandes de CeO<sub>2</sub> (NM) et PrO<sub>2</sub>, PaO<sub>2</sub>, AmO<sub>2</sub> dans la phase antiferromagnétique en utilisant GGA, GGA+U et GGA+U+ SO sont sur la *Figures (.IV.8-9.)* et le *tableau (.IV.13.)* présente les valeurs des gaps obtenus par nos calculs ainsi d'autres données théoriques et expérimentales.

Le CeO<sub>2</sub> a un gap indirecte dans la direction ( $\Delta_v - L_c$ ). Donc, il est considéré comme un semi-conducteur. Il est clair que la valeur de gap d'énergie calculée avec GGA+U+SO (2.9567eV) montre une amélioration significative par rapport à GGA+U (2.3654) eV et GGA (2.1803) eV. On notera que nos résultats obtenus GGA+U+SO sont en accord avec l'expérience (3eV) [35] et les résultats théoriques 3.5eV et 3.3eV [46], 2.3eV [17].

Nous constatons que la GGA et la GGA+U donnent les états localisés "f" des (*Pr, Pa et Am*) au niveau de Fermi, ce qui montre que les composés PrO<sub>2</sub>, PaO<sub>2</sub>, et AmO<sub>2</sub> sont des matériaux métalliques et la GGA+U+SO montre que ces derniers sont des semi-conducteurs. Ces composés ont des gaps indirects : (Z - M) égale à 1.55eV pour PrO<sub>2</sub>, (Z - A) égale 1,89 eV pour PaO<sub>2</sub> et (Z - M) égale à 1.29eV pour AmO<sub>2</sub>, qui sont en bon accord avec les valeurs expérimentales et les autres résultats théoriques (*Tableau (.IV.13.)*). Le couplage spin-orbite dans nos calculs soulève la dégénérescence aux points de  $\Gamma$ , M et A.

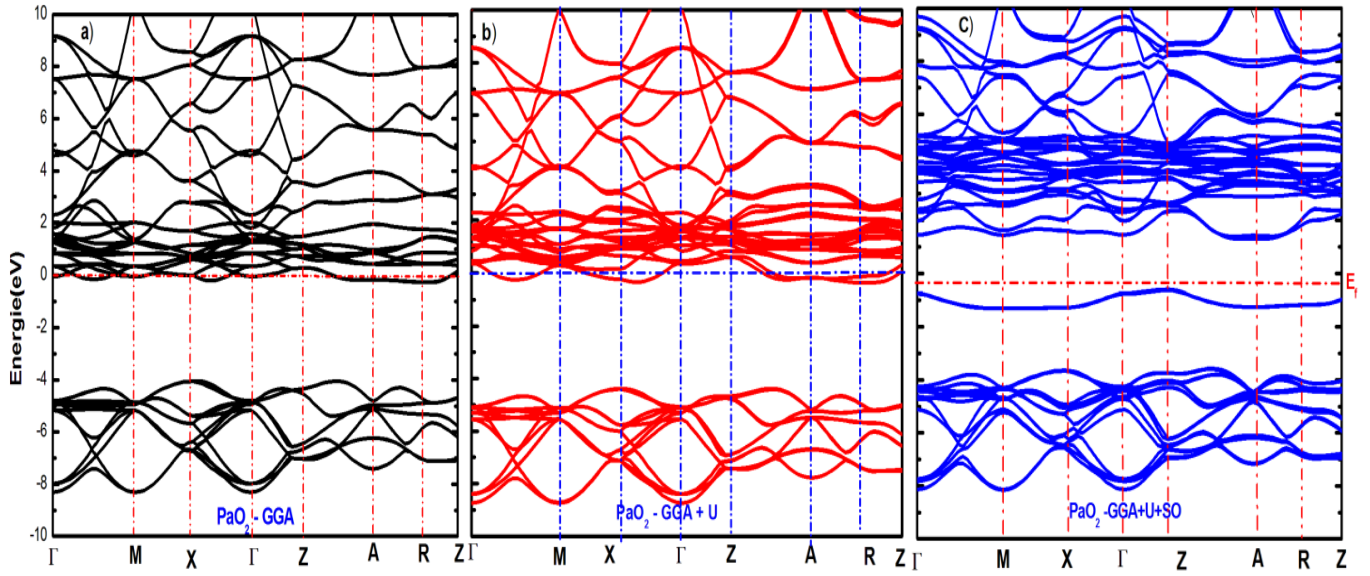


*Chapitre IV*  
*Résultats & discussions*



*Figure (.IV.8.): Structures de Bande électronique du composés  $\text{CeO}_2$  et  $\text{PrO}_2$ , calculées avec le GGA, GGA+U et GGA+U+SO.*

(3)



(4)

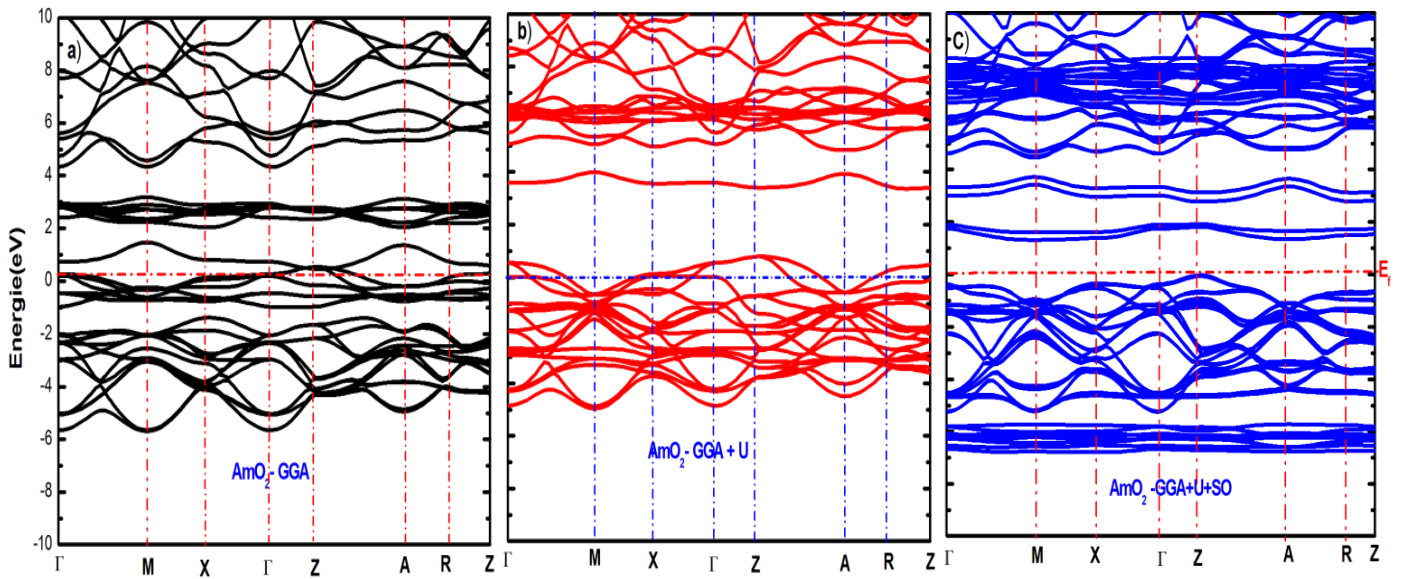


Figure (.IV.9.): Structures de bandes des composés  $\text{PaO}_2$  et  $\text{AmO}_2$  calculées avec le GGA, GGA+U et GGA+U+SO.

#### IV.5.2. Densité d'états

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante qui nous permet de comprendre les états électroniques dans le matériau et leur influence sur ses propriétés physiques. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau (calculant le taux d'occupation de chaque état électronique) et par conséquent, le transfert de charge entre les orbitales dans les atomes constituant le composé.

Pour élucider la nature de la structure de bande électronique, nous avons également tracé les densités d'états totale (TDOS) et partielles (PDOS) sur la **Figure (IV.10-11.)**.

À partir des densités d'états de  $\text{CeO}_2$  trouvées par les approximations GGA, GGA+U et GGA+U+SO nous soulignons qu'il y a trois régions distinctes dans la densité des états électroniques séparés par un gap. Pour les bandes de valences supérieures, qui se trouvent près du niveau de Fermi, la contribution la plus importante est celle des électrons  $2p\text{-O}$  avec une très faible contribution des états  $4f\text{-Ce}$ , les bandes d'énergie de la partie des bandes de conduction qui se situe directement au dessus de niveau de Fermi  $E_f$  sont dominées par les états  $4f\text{-Ce}$  avec une modeste contribution de l'orbitale  $2p\text{-O}$  forment une hybridation de les états  $O\text{-}2p$  et de états  $4f\text{-Ce}$ . La région supérieure des bandes de conduction est dominée par le caractère  $6d$  de l'atome du cérium et l'état  $2p$  de l'atome l'oxygène. On conclut que les orbitales  $4f$  sont légèrement modifiés et deviennent plus larges et on constate que le décalage d'énergie entre le niveau  $E_f$  et les bandes de conduction devient plus grand. Ceci montre le levé de la dégénérescence des états  $4f$ .

Nous pouvons observer à travers la densité d'états associée aux  $\text{PrO}_2$ ,  $\text{PaO}_2$  et  $\text{AmO}_2$  avec la fonctionnelle GGA que ces derniers sont des métaux et les états " $n f$ " des atomes ( $(Pr, Pa \text{ et } Am)$ , ( $n=4$  pour  $Pr$ ,  $n=5$  pour  $Am$  et  $Pa$ )) se trouvent au niveau de Fermi avec une petite contribution des états  $2p\text{-O}$ , les bandes en dessous du niveau de Fermi est en grande partie composées par les états " $2p$ "- $O$  avec une très faible

## Chapitre IV

### Résultats & discussions

---

contribution de l'état  $nf$  des (*Pr*, *Pa* et *Am*). En outre, une faible hybridation des états  $6d$  des (*Pr*, *Pa* et *Am*) avec  $2p$ -*O* est observée dans la bande de conduction.

L'utilisation GGA + U pour bien traiter la forte corrélation des électrons  $nf$  conduit à une augmentation de la largeur des états  $5f$  de *Pa* entre -0,4485 à 2,3878 eV. Pour les matériaux  $\text{PrO}_2$  et  $\text{AmO}_2$  on remarque un changement important dans les états  $4f$  et  $5f$  des (*Pr* et *Am*) du aux fractionnements des états  $f$  en deux états. L'un  $nf_{5/2}$  est resté sur sa place avec une forte hybridation avec l'état  $O2p$  et l'autre  $nf_{7/2}$  qui inoccupé s'éloigne vers le haut du niveau de Fermi avec une contribution minimale de l'état  $O2p$ . En fin si on prend en compte les interactions spin-orbite GGA+U+SO, on peut voir l'apparition de deux états  $5f_{7/2}$  et  $5f_{5/2}$  à partir de l'état  $5f$  du *Pa* et par conséquent à l'existence d'un gap de 1.89 eV. Mais pour le  $\text{PrO}_2$  on remarque que l'état  $4f_{5/2}$  se divise en deux états, L'un déplace au-dessous et l'autre au-dessus du niveau de Fermi ce qui donne un gap de 1.55 eV et concernant l'état  $4f_{7/2}$ , il se divise en deux nouveaux états pour  $\text{PrO}_2$ .

A propos du  $\text{AmO}_2$ , l'état  $5f_{5/2}$  se divise en trois états, deux parmi eux au-dessous et l'autre au-dessus du niveau de Fermi ce qui montre l'apparition d'un gap de 1.29 eV.

## Chapitre IV

### Résultats & discussions

**Tableau (.IV.13.) : les différentes énergies ( $\Delta E$ ) entre la phase AFM-I et FM, Le moment magnétique ( $\mu_B$ ) et le gap d'énergie ( $E_g$ ) des composés  $AO_2$  ( $A=Ce, Pr, Pa, Am$ ) en utilisant différentes approximations.**

	Méthodes	$\Delta E = E_{(AFM)} - E_{(FM)}$ (eV)	Moment Tot ( $\mu_{mag}$ )	Moment de A ( $\mu_{mag}$ )	$E_g$ (eV)
<b>CeO<sub>2</sub></b>	GGA	-	-	-	2.180
	GGA+U	-	-	-	2.365
	GGA+U+SO	-	-	-	$\Delta_v \rightarrow L_c$ 2.956
	Expt <sup>a</sup>	-	-	-	3 <sup>a</sup>
	HSE <sup>b</sup>	-	-	-	(3.5, 3.3) <sup>b</sup>
	PBE <sup>b</sup> PW91 <sup>c</sup> PBE <sup>d</sup> GGA <sup>e</sup>	-	-	-	(1.7, 1.9) <sup>b</sup> 1.8 <sup>c</sup> 1.7 <sup>d</sup> 2.3 <sup>e</sup>
<b>PrO<sub>2</sub></b>	GGA	-0.0284	0	1.121	0
	GGA+U	-0.2745	0	1.593	0
	GGA+U+SO	0.0762	0	1.074	$Z_v \rightarrow M_c$ 1.55
	Expt	-	-	(0.5-0.75) <sup>f</sup>	-
	Théorie	-	-	0.48 <sup>g</sup>	1.7 <sup>g</sup>
<b>PaO<sub>2</sub></b>	GGA	-0.0006	0	0.0203	0
	GGA+U	-0.0239	0	0.2191	0
	GGA+U+SO	-1.1664	0	0.7479	$Z_v \rightarrow A_c$ 1.89
	PAW (GGA+U+SOC) <sup>h</sup>				2.72 <sup>h</sup>
	HSE <sup>i</sup> (VASP) HSE+SOC <sup>i</sup> (VASP) HSE(Gaussian) <sup>j</sup>			0.94 <sup>i</sup> 0.95 <sup>i</sup> -	1.2 <sup>i</sup> 1.5 <sup>i</sup> 1.4 <sup>j</sup>
<b>AmO<sub>2</sub></b>	GGA	0.1619	0	4.74	0
	GGA+U	-1.7262	0	5.04	0
	GGA+U+SO	-2.4952	0	4.62	$Z_v \rightarrow M_c$ 1.29 <sup>k</sup>
	Expt.	-	-		1.3 <sup>l</sup>
	théorie	-	-	(4.96-4.99) <sup>l</sup> 5.1 <sup>j</sup> , 4.77 <sup>m</sup>	1.5 <sup>l</sup> , 1.6 <sup>l</sup> 0.8 <sup>n</sup>

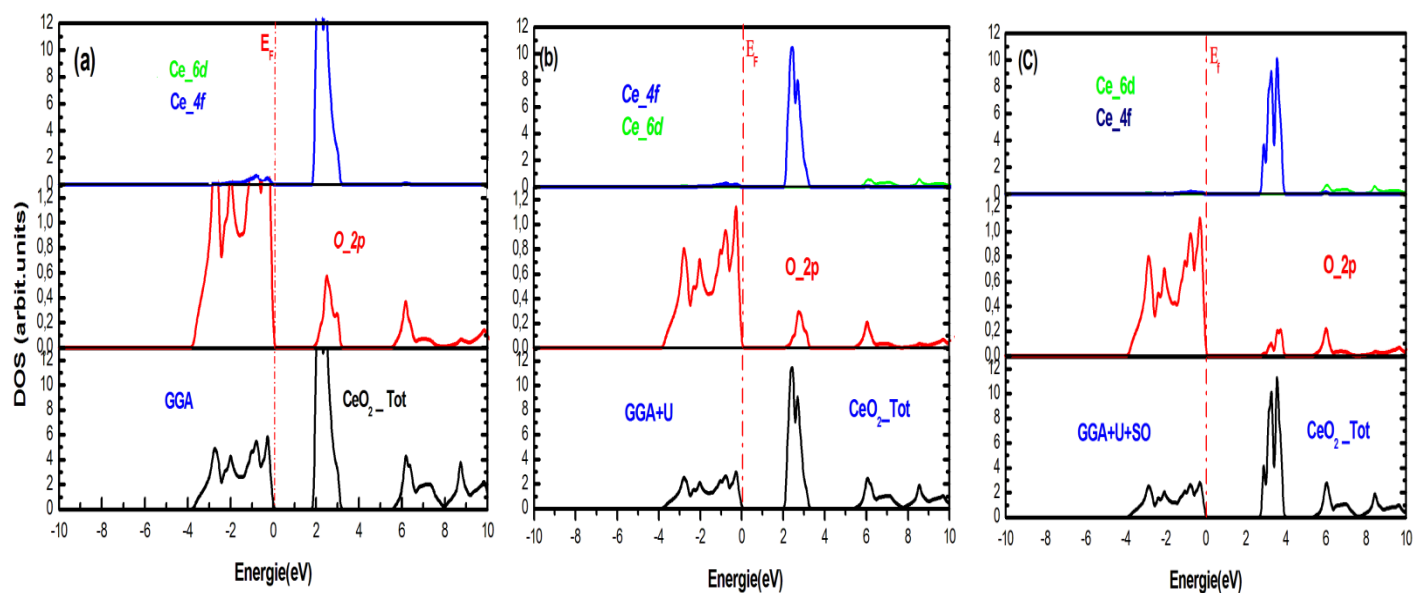
<sup>a</sup>Ref[35], <sup>b</sup>Ref[46], <sup>c</sup>Ref [47], <sup>d</sup>Ref [42], <sup>e</sup>Ref [17], <sup>f</sup>Ref [39,48,49], <sup>g</sup>Ref [50], <sup>h</sup>Ref [51], <sup>k</sup>Ref [21].

<sup>i</sup>Ref[25], <sup>j</sup>Ref [24], <sup>l</sup>Ref [52], <sup>m</sup>Ref.[41], <sup>n</sup>Ref. [53].

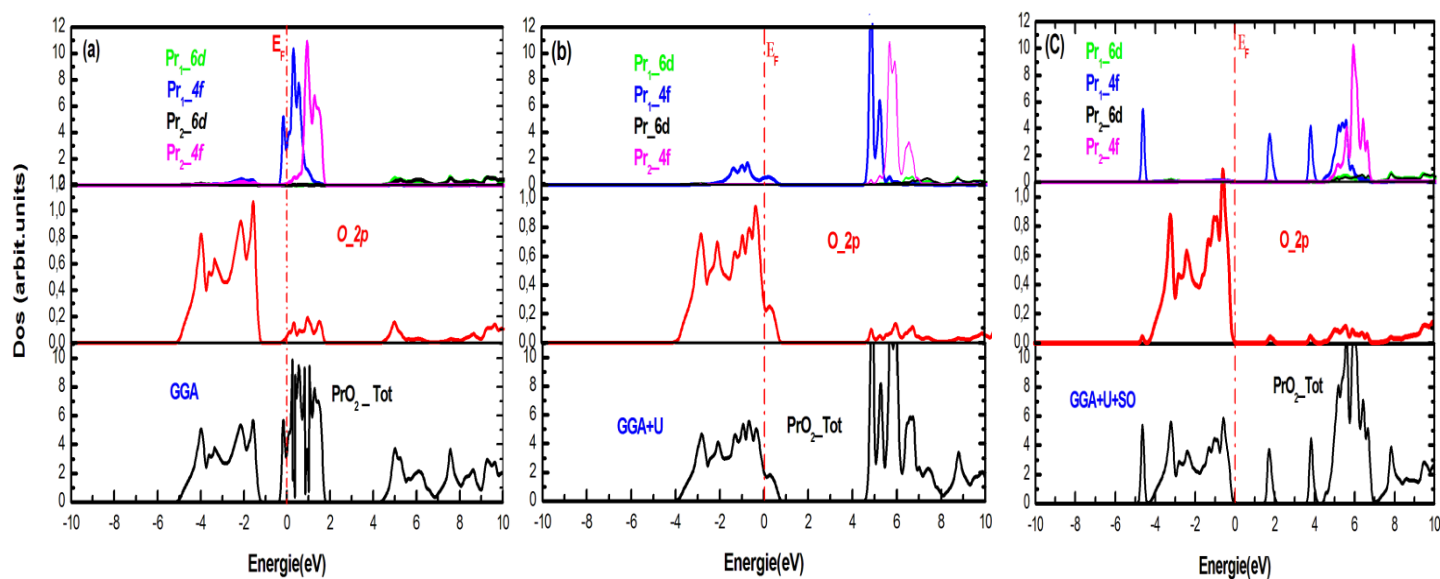
# Chapitre IV

## Résultats & discussions

(1)



(2)

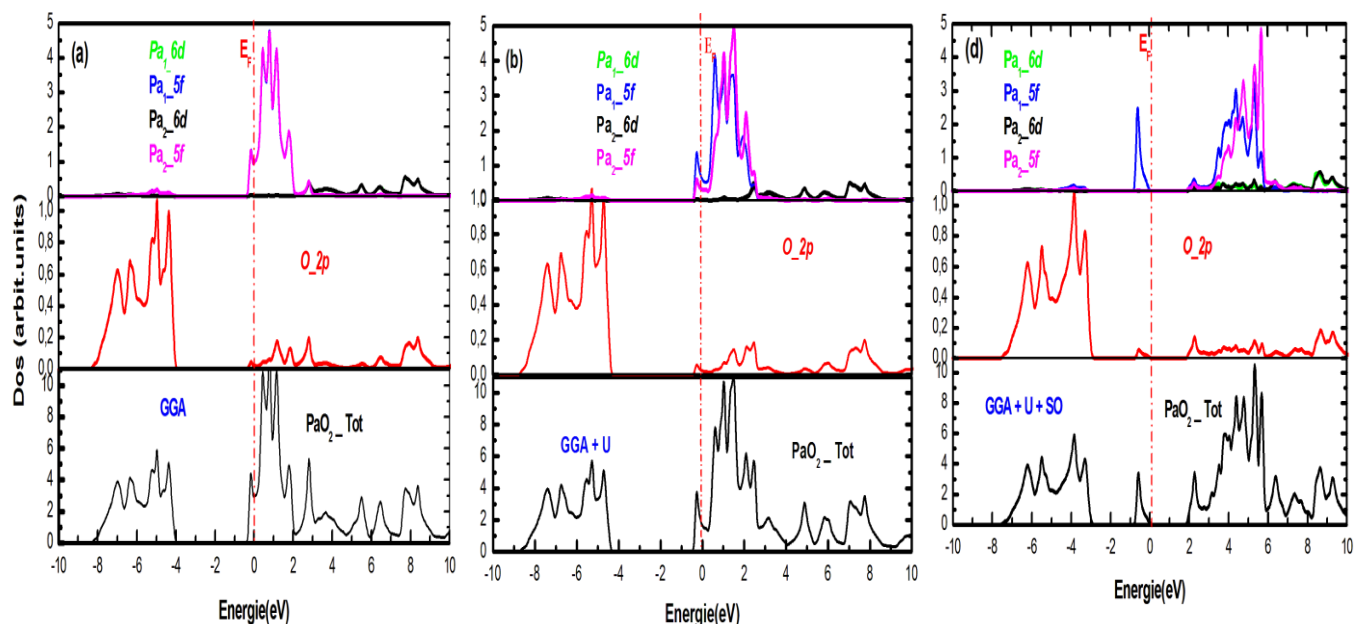


**Figure (.IV.10.): Densités d'états Totales et partielles du composés  $\text{CeO}_2$  et  $\text{PrO}_2$  calculées avec le GGA, GGA+U et GGA+U+SO.**

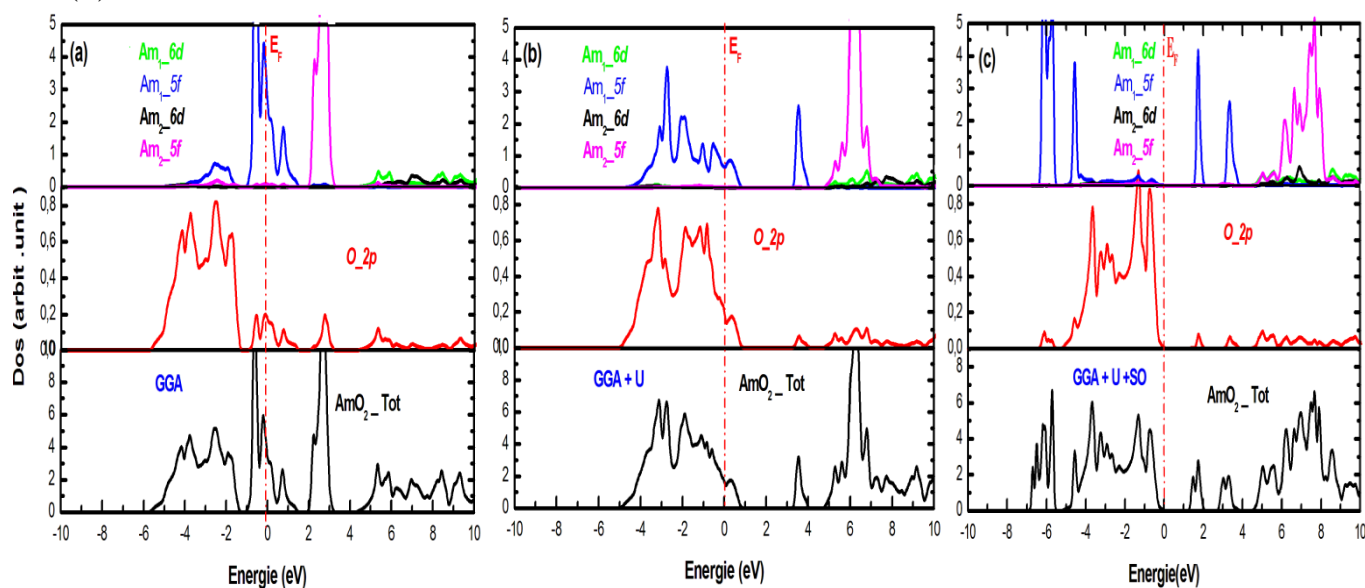
# Chapitre IV

## Résultats & discussions

(3)



(4)



**Figure (.IV.11.): Densités d'états Totales et partielles du composés  $\text{PaO}_2$  et  $\text{AmO}_2$  calculées avec le GGA, GGA+U et GGA+U+SO.**



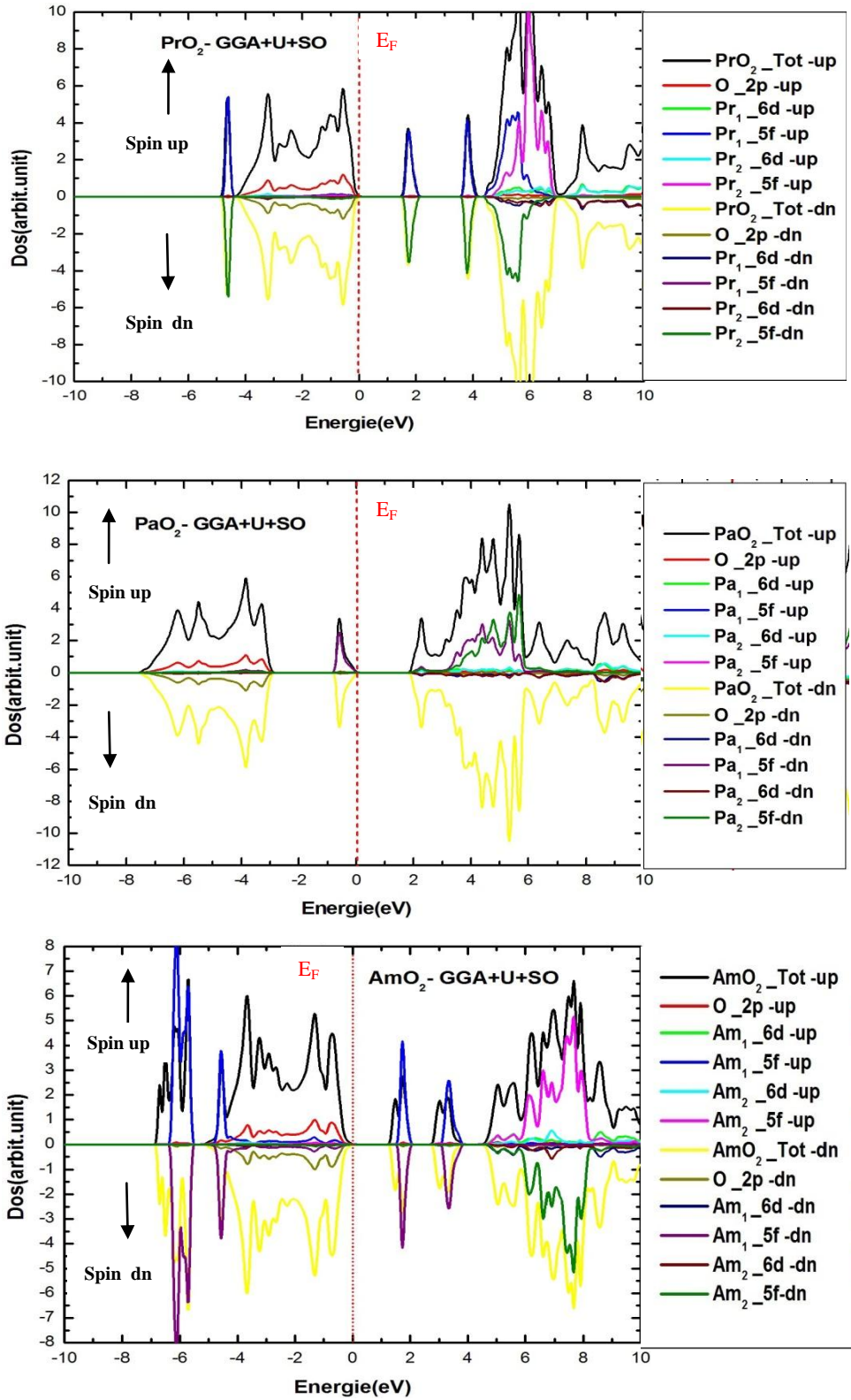


Figure (.IV.12.): Densités d'états Totales et partielles (spin up et spin dn) du composés  $\text{PrO}_2$ ,  $\text{PaO}_2$  et  $\text{AmO}_2$  calculées avec le GGA+U+SO.



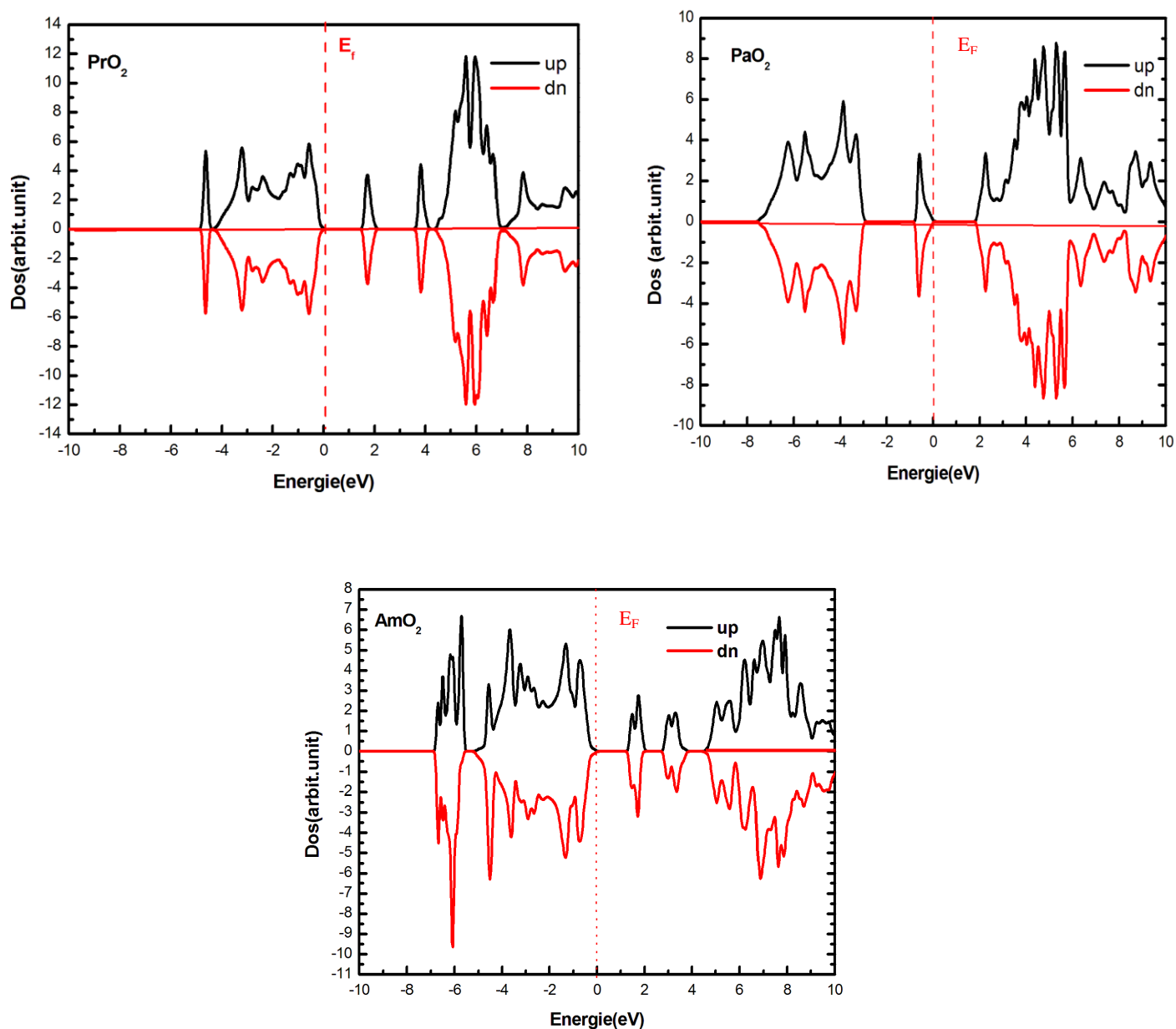


Figure (.IV.13.): Densités d'états Totales (spin up et spin dn) du composés  $\text{PrO}_2$ ,  $\text{PaO}_2$  et  $\text{AmO}_2$  calculées avec le GGA+U+SO.

#### IV.5.3. Densité de charge électronique

La densité de charge électronique tracée généralement dans un plan ou selon une direction, nous informe sur le transfert de charge et par conséquent sur les liaisons dans le matériau, à savoir le caractère ionique ou covalent de la liaison. Pour mieux comprendre les caractères des liaisons chimiques dans  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{PrO}_2$ ,  $\text{PaO}_2$  et  $\text{AmO}_2$ , nous avons obtenu une distribution de densité de charge d'électrons dans la cellule unitaire calculée dans le plan (100) **Figure (.IV.14)**. Les distributions de la densité de charge autour des ions A (A=Ce, Pr, Pa et Am) et O sont sphériques, cependant l'aspect circulaire autour de l'atome d'oxygène est légèrement modifié en raison de la polarisation induite par la présence d'un atome A. Par conséquent, la liaison A-O a un caractère covalent en raison de l'hybridation entre les états " $nf-A$ " ( $n=4$  pour Ce et Pr,  $n=5$  pour Pa et Am) et  $O^{2p}$ ". Ces résultats sont en bon accord avec les travaux [24, 25, 40, 44,41].

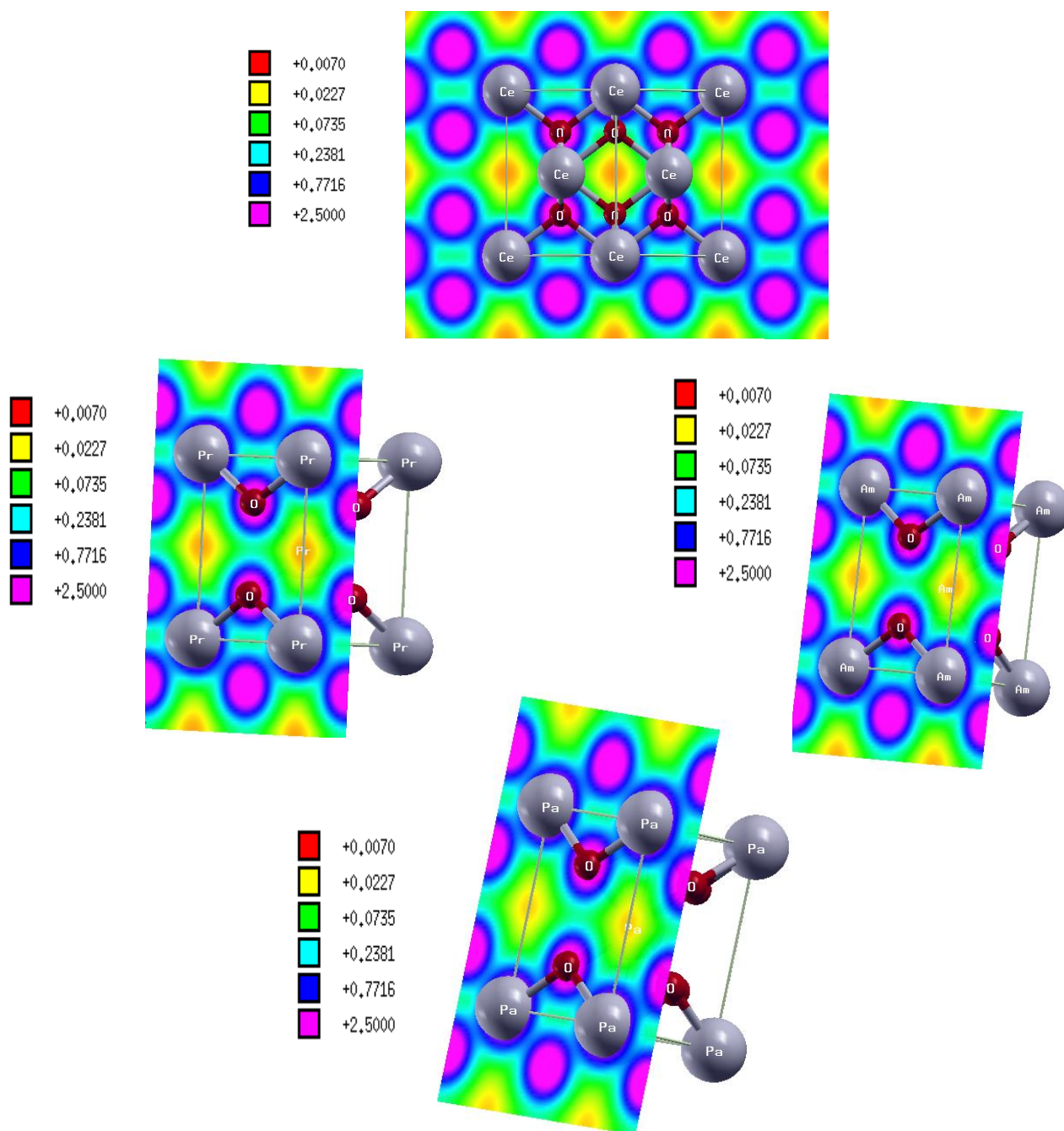


Figure (.IV.14.) Densité de charge électronique de CeO<sub>2</sub>, PrO<sub>2</sub>, PaO<sub>2</sub> et AmO<sub>2</sub> dans le plan (100).

### Références

- [1].K.M. Wong, S.M.Alay-e-Abbas, Y.Fang, A.Shaukat, Y.Lei, J.Appl.Phys.114, 034901 (2013).
- [2].K.M. Wong, S.M. Alay-e-Abbas, A. Shaukat, Y. Fang, Y. Lei, J. Appl. Phys. 113 ,014304(2013).
- [3].P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, (2001).
- [4]. J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [5]. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77** ,3865(1996).
- [6].V.I. Anisimov, I.V.Solovyev, M.A.Korotin, M.T.Czyzyk, G.A.Sawatzky, Phys. Rev. B**48**, 16929 (1993).
- [7]. F.D. Murnaghan, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **30**, 5390 (1944).
- [8]. **A. Bendjedid**, H. Baltache, T. Ouahrani, R. Khenata, G. Murtaza, Y. Al-Douri, S. Bin Omran, D. Rached, and S. Benalia .CHINESE JOURNAL OF PHYSICS.Vol.54, No. 1, 020701-17 (2016).
- [9].L. Gerward, J.S. Olsen, L. Petit, G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, A. Svane, J. Alloy. Journal of Alloys and Compounds. **400** ,56–61(2005).
- [10].S.J. Duclos, Y.K. Vohra, A.L. Ruoff, A. Jayaraman, G.P. Espinosa, Phys. Rev. B **38**,7755–7758(1988).
- [11].A. Boudjemline, L. Louail, Mazharul M. Islam, B. Diawara, Computational Materials Science **50** ,2280–2286(2011).
- [12].C. Sevik, T. çagin, Physical Review B **80** ,014108(2009).
- [13].J.L.F. Da Silva, M.V. Ganduglia-Pirovano, J. Sauer, V. Bayer, G. Kresse, Physical Review B **75** ,045121(2007).
- [14].C. Loschen, J. Carrasco, K.M. Neyman, F. Illas, Phys. Rev. B **75** ,035115(2007).
- [15].V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, A. Svane, A. Delin, J. Phys.: Condens. Matter **18** ,9615–9624(2006).
- [16].S.Mehrotra, P. Sharma, M. Rajagopalan, A.K. Bandyopadhyay, Solid State Commun. **140**, **313** –317(2006).
- [17].N.V. Skorodumova, R. Ahuja, S.I. Simak, I.A. Abrikosov, B. Johansson, B.I. Lundqvist, Physical Review B **64**, 115108 (2001).
- [18].T. Gürel, R. Eryiğit, Phys. Rev. B **74** ,014302 (2006).
- [19]. P. A. Sellers, S. Fried, E. Elson, and W. H. Zachariasen, J. Am. Chem. Soc. **76**, 5935 (1954).
- [20]. Roberts L.E.J., Walter A.J.: "The oxides of protactinium", Colloq. Int. C. N. R. S. **154** ,51–59(1966).

## Chapitre IV

### Résultats & discussions

---

- [21]. **A. Bendjedid**, T. Seddik, R. Khenata, H. Baltache, G. Murtaza, A. Bouhemadou, S. Bin Omran, Sikander Azam, Saleem Ayaz Khan /Journal of Magnetism and Magnetic Materials 396 (2015) 190–197.
- [22]. D.H. Templeton, C.H. Dauben, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 4560.
- [23]. T. Nishi, M. Takano, A. Itoh, M. Akabori, Y. Arai, K. Minato, M. Numata, J. Nucl. Mater. 373 (2008) 295.
- [24]. I.D. Prodan, G.E. Scuseria, R.L. Martin, Phys. Rev. B 76 ,033101(2007).
- [25]. Wen et al, J. Chem. Phys. 137, 154707 (2012).
- [26]. L. Petit, A. Svane, Z. Szotek, W. M. Temmerman, and G. M. Stocks , PHYSICAL REVIEW B **81**, 045108 (2010).
- [27]. U. Benedict, G.D. Andreotti, J.M. Fournier, A. Waintal, J. Phys. Lettres (Paris) 43 ,L 171-L 177(1982). 4250-4253
- [28]. G.A. Kourouklis, A. Jayaraman, G.P. Espinosa, Phys. Rev. B 37, 4250-4253(1988).
- [29]. Sugandha Dogra, Jasveer Singh, Nita Dilawar Sharma, K. Samanta, H.K. Poswal, S.M. Sharma, A.K. Bandyopadhyay. /Vibrational Spectroscopy 70 ,193–199(2014).
- [30]. S. Mehrotra, A.K. Bandyopadhyay / Journal of Alloys and Compounds 436 ,56–60(2007).
- [31]. M. Cococcioni, S. de Gironcoli. Phys Rev ,B 71,035105(2005).
- [32]. C.N.R. Rao, B. Raveau, Transition Metal Oxides: Structure, Properties, and Synthesis of Ceramic Oxides, 2nd ed., Wiley-VCH, New York, (1998).
- [33]. V.E. Henrich, P.A. Cox, the Surface Science of Metal Oxides, Cambridge University Press, Cambridge, (1994).
- [34]. A. Trovarelli (Ed.), Catalysis by Ceria and Related Materials, in: Catalytic Science Series, Imperial College Press, London, vol. 2 (2002).
- [35]. E. Wuilloud, B. Delley, W.-D. Schneider, and Y. Baier, Phys. Rev. Lett. **53**, 202 (1984).
- [36]. K. Terakura, A. R. Williams, T. Oguchi, and J. Kübler. Phys. Rev. B **30**, 4734 (1984).
- [37]. L. Eyring, in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, edited by K. A. Gschneider and L. Eyring (North-Holland, Amsterdam, 1979), Vol. 3, Chap. 27.
- [38]. A. Nakajima, A. Yoshihara, and M. Ishigama, Phys. Rev. B **50**, 13297(1994).
- [39]. C. H. Gardiner, A. T. Boothroyd, P. Pattison, M. J. McKelvy, G.J. McIntyre, and S. J. S. Lister, Phys. Rev. B **70**, 024415 (2004).
- [40]. C. Suzuki et al. / Journal of Physics and Chemistry of Solids 74 ,1769–1774 (2013).
- [41]. Yong Lu , Yu Yang , Fawei Zheng , Bao-Tian Wang , Ping Zhang./ Journal of Nuclear Materials 441 ,411–420(2013).

## *Chapitre IV*

### *Résultats & discussions*

---

- [42]. Y. Jiang, J.B. Adams, M. van Schilfgaarde, *Journal of Chemical Physics* 123,064701(2005).
- [43]. S. Shi, Y. Tang, C. Ouyang, L. Cui, X. Xin, P. Li, W. Zhou, H. Zhang, M. Lei, L. Chen, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 71 ,788(2010).
- [44]. Mohammed Benali Kanoun et al./ *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324 ,1397–1405(2012).
- [45]. L. Petit, A. Svane, Z. Szotek, W.M. Temmerman, *Physical Review B* 72, 205118(2005).
- [46]. P. Jeffrey Hay and Richard L. Martin. *THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS* 125, 034712 (2006).
- [47]. Z. Yang, T. K. Woo, M. Baudin, and K. Hermansson, *J. Chem. Phys.* 120, 7714 (2004).
- [48]. S. Kern, C.-K. Loong, J. Faber, Jr., and G. H. Lander, *Solid State Commun.* 49, 295 (1984).
- [49]. C. H. Gardiner, A. T. Boothroyd, S. J. S. Lister, M. J. McKelvy, S. Hull, and B. H. Larsen, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 74, S1773 (2002).
- [50]. Fabien Tran, Johannes Schweifer, Peter Blaha, and Karlheinz Schwarz Institute of Materials Chemistry, Vienna University of Technology, Getreidemarkt 9/165-TC, A-1060 Vienna, Austria *PHYSICAL REVIEW B* 77, 085123 (2008).
- [51]. K O Obodo and N Chetty . / *J. Phys.: Condens. Matter* 25 ,145603(2013).
- [52]. C. Suzuki, T. Nishi, M. Nakada, M. Akabori, M. Hirata, Y. Kaji, *J. Phys. Chem. Solids* 73, 209(2012).
- [53]. L. Petit, A. Svane, Z. Szotek, W. M. Temmerman, and G. M. Stocks, *Phys. Rev. B* 81, 045108 (2010).

# *Conclusion Générale*

# *Conclusion Générale*

Dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT) nous avons mené notre travail en utilisant (L/APW+*lo*). Les effets d'échange-corrélation quant à eux étant traités dans le cadre des deux approximations largement utilisées: l'approximation de la densité locale polarisée en spin (LSDA) et l'approximation du gradient généralisée (GGA), implémentée dans le code *Wien2K*. Notre étude a permis de fournir une description détaillée des propriétés structurales, des transitions de phase possibles, la structure électronique, les propriétés magnétiques des composés de type AO<sub>2</sub> (A=Ce, Pr, Pa, Am).

A partir de l'utilisation des approximations LSDA et GGA, Nous avons déterminé la stabilité structurale de ces composés. Notre calcul a prédit que ces matériaux ont la phase Cubique-225 Fm-3m et sous pression ils transforment à une nouvelle phase Orthorhombique-62 Pnma. Nous avons étudié le comportement magnétique et nous avons prouvé que nos composés sont des antiferromagnétiques sauf le matériau CeO<sub>2</sub> qui est un paramagnétique.

Pour étudier les propriétés électroniques de ce type de composés contenant des couches *4f* et *5f*, nous avons utilisé l'approximation GGA+U qui tient en compte la forte corrélation des électrons *f* en ajoutant la correction d'Hubbard U. Grâce à cette nouvelle approximation et l'introduction de l'interaction spin orbite, nous avons montré que ces matériaux sont des semi-conducteurs à gap indirect et les gaps trouvés sont en bon accord avec l'expérience et la théorie.

En utilisant la densité de charge, nous avons vu que les liaisons entre les atomes de l'oxygène et l'actinide ou lanthanide sont covalentes.

L'addition du couplage spin orbite dans les calculs montre l'apparition du levé de la dégénérescence des orbitales *f*.



Les objectifs de ce travail seront de bien vérifier car les calculs de structures électroniques et magnétiques permettent de reproduire de manière satisfaisante les grandes tendances qui sont observées expérimentalement.

Notre calcul présente de nouveaux résultats pour les propriétés magnétiques de ces matériaux en utilisant la DFT+U en introduisant l'interaction spin orbite. Ils seront utilisés au futur dans le domaine technologique.

Espérons voir dans un proche avenir d'autres travaux caractérisant les différentes propriétés de ces matériaux.

- Faire d'autres calculs concernant les propriétés élastiques et thermodynamiques.
- Faire des calculs sur l'effet de la pression hydrostatique inférieure de la pression de transition sur nos matériaux pour voir la possibilité d'obtenir des gaps directs et étudier les propriétés optiques.

**Titre: Etude de premier principe des propriétés physiques des dioxydes de type fluorite.**

**Résumé:** L'étude théorique des propriétés structurales, magnétiques et électroniques de  $CeO_2$ ,  $PrO_2$ ,  $PaO_2$  et  $AmO_2$  est présentée en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linearisées à potentiel total plus orbitales locales (FP+LAPW+lo) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémentée dans le code Wien2k. Elle a montré par l'utilisation de l'approximation de la densité locale de spin (LSDA) et l'approximation du Gradient Généralisé (GGA) que ces composés se transforment sous l'effet de la pression de la structure cubique vers la structure orthorhombique. Elle a aussi prouvé par l'utilisation de l'approximation (GGA+U+SO) que ces composés sont des semi-conducteurs. La plupart des résultats trouvés sont en accord avec les données expérimentales.

**Mots Clés:** DFT+U, GGA+U+SO, Transition de phase, propriétés électroniques.

**Title: First principal study of physical properties of fluorite-type dioxides.**

**Summary:** The theoretical study of structural, magnetic and electronic properties of  $CeO_2$ ,  $PrO_2$ ,  $PaO_2$  and  $AmO_2$  is presented using the full potential linearized augmented planes waves plus locals orbitals method (FP + LAPW + lo) which is based on theory the density functional (DFT), implemented in the Wien2k code. It has shown by using the approximation of the local density of spin (LSDA) and the approximation of the gradient Generalization (GGA) that these compounds are transformed under the effect of the pressure of the cubic structure to the orthorhombic structure. So it proved by using the approximation (GGA + U + SO) that these compounds are semiconductors with indirect gap. Most found results are in agreement with the experimental data.

**Keywords:** DFT+U, GGA+U+SO, Phase transition, electronic properties

**المخلص:**

الدراسة النظرية للخصائص البنيوية، الإلكترونية والمغناطيسية للمركبات  $CeO_2$ ,  $PrO_2$ ,  $PaO_2$ ,  $AmO_2$  المقدمة باستعمال طريقة الأمواج المستوية الخطية المتزايدة لجهد كلي بإضافة مدارات محلية (FP+LAPW+lo) والتي تركز على نظرية الكثافة الدالية DFT و المستعملة في برنامج Wien2k. أظهرت باستعمال تقريب كثافة الموضع (LSDA) و تقريب التدرج المعمم (GGA) أن الضغط يؤدي إلى تحول هذه المركبات من البنية البلورية cubique إلى البنية البلورية orthorhombique. أما استعمال التقريب (GGA+U+SO) في حساب الخصائص الإلكترونية بين أن هذه المواد هي أشباه موصلات ذات فجوة (عصابة محرمة) غير مباشرة. معظم النتائج المحصل عليها تتوافق مع المعطيات التجريبية.

**الكلمات المفتاحية:** DFT+U, GGA+U+SO, تحول الطور, الخصائص الإلكترونية.