Étude des effets de la température sur les combustibles nucléaires par une approche ab initio

Aloïs Castellano

▶ **To cite this version:**

Aloïs Castellano. Étude des effets de la température sur les combustibles nucléaires par une approche ab initio. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Sorbonne Université, 2022. Français. NNT : 2022SORUS062 . tel-03696720

HAL Id: tel-03696720
https://theses.hal.science/tel-03696720

Submitted on 16 Jun 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

SORBONNE UNIVERSITÉ

cea

École doctorale n° 397 : Physique et Chimie des Matériaux

Doctorat Université Sorbonne

THÈSE

pour obtenir le grade de docteur délivré par

Sorbonne université

Spécialité doctorale : Physique

présentée et soutenue publiquement par

Aloïs CASTELLANO

le 26 janvier 2022

Étude des effets de la température sur les combustibles nucléaires par une approche *ab initio*

dirigée par

François Jollet	Directeur de recherche, CEA DIF	Directeur de thèse
François Bottin	Chercheur, CEA DIF	Co-encadrant de thèse
Johann Bouchet	Chercheur, CEA Cadarache	Co-encadrant de thèse

Jury

Matteo Calandra	Directeur de recherche, CNRS et Université de Trente	Président
Michel Freyss	Directeur de recherche, CEA Cadarache	Rapporteur
Brice Arnaud	Professeur, Université du Mans	Rapporteur
Jelena Sjakste	Chargée de recherche, Institut Polytechnique de Paris	Éxaminatrice
Mihai-Cosmin Marinica	Directeur de recherche, CEA Saclay	Éxaminateur

Except where otherwise noted, this work is licensed under
http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/

Table des matières

Acronymes **v**

Introduction **1**

I Formalismes et méthodes 7

1 Théorie et formalisme **9**

1.1 Structure électronique 11
1.2 Physique statistique 21
1.3 Théorie des alliages 28
1.4 Potentiels interatomiques 32

2 Propriétés vibrationelles **43**

2.1 L'approximation harmonique 44
2.2 Calculs de propriétés dans le cadre de l'approximation harmonique 48
2.3 Échecs de l'approximation harmonique 51
2.4 Théorie des perturbations et conductivité thermique 53
2.5 L'approximation harmonique auto-cohérente 55
2.6 TDEP : Le potentiel effectif dépendant de la température 59

II Contributions au domaine 65

1 Dérivation formelle des équations de TDEP **67**

1.1 Formalisation du potentiel dépendant de la température dans la limite classique 68
1.2 Le potentiel dépendant de la température dans le formalisme quantique . . 77

2 Alliage Uranium-Molybdène **87**

2.1 Présentation de l'alliage 88
2.2 Le role des propriétées vibrationnelles et du désordre dans la stabilisation à haute température de la phase γ de l'alliage Uranium-Molybdène 94
2.3 Stabilisation de la phase γ de l'uranium par l'ajout de molybdène à température ambiante 105

3 Accélérer les simulations à l'aide de l'apprentissage automatique 115
3.1 Machine-Learning Assisted Canonical Sampling 116

4 Dioxyde d'uranium et dioxyde de plutonium 145
4.1 Présentation des systèmes 146
4.2 Étude des effets de la température sur le dioxyde d'uranium 153
4.3 Étude des effets de la température sur le dioxyde de plutonium 169

III Conclusions et perspectives 179

IV Annexes 185

Annexes I
A.1 Symétrie des Constantes de Forces Interatomiques (IFC) I
A.2 Inégalité de Jensen II

Liste des figures V

Liste des tableaux XIII

Références XV

Acronymes

AFM Antiferromagnétique. 148, 149, 150, 153, 156, 158, 159, 160, 168, X

AIMD Dynamique Moléculaire *ab initio*. 4, 25, 33, 34, 37, 44, 60, 61, 62, 85, 88, 95, 98, 107, 108, 116, 124, 125, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 145, 155, 156, 157, 162, 163, 168, 169, 181, VII, VIII, IX, X, XIII

ASE Atomic Simulation Environment. 121, 122

BCC cubique centrée (Body Centered Cubic). 61, 62, 74, 88, 89, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 136, 138, 181, VI, VII

BTE Équation du transport de Boltzmann. 54, 55

CPA Approximation du Potentiel Cohérent (Coherent Potential Approximation). 89

DFPT Théorie de la Fonctionnelle de la Densité Perturbée (Density Functional Perturbation Theory). 48, 91, 92, 97, 98, 99, VI, VII

DFT Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (Density Functional Theory). 2, 3, 4, 9, 13, 14, 15, 18, 19, 21, 25, 26, 33, 34, 38, 48, 57, 58, 91, 92, 93, 94, 95, 97, 119, 121, 123, 129, 130, 132, 134, 136, 138, 140, 148, 150, 151, 152, 158, 168, 171, V, VI

DFT+*U* DFT corrigée par un terme de Hubbard. 3, 4, 18, 19, 20, 145, 148, 149, 150, 151, 152, 154, 155, 156, 158, 165, 169, 181, V

DLM Moments Locaux Désordonés. 158, 159, 160, 168, X

DOS Densité d'État (Density Of State). 49, 61, 62, 93, 99, 100, 101, 127, 152, 155, 159, 161, 162, 163, 164, 168, 181, VI, VII, VIII, X

EAM Embedded Atom Model (EAM). 33

GGA Approximation du Gradient Généralisé (Generalized Gradient Approximation). 9, 16, 18, 19, 89, 95, 132, 147, 149, 151, 152, 154, 163, 165, 167, 169, 172, 174, 175, 181, IX

IFC Constantes de Forces Interatomiques. iv, 43, 45, 47, 48, 50, 52, 54, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 68, 71, 76, 81, 82, 83, 84, 85, 91, 97, 99, 100, 103, 104, 108, 109, 110, 151, 160, 165, 166, 167, 169, 174, I, II, VII, XIII

LDA Approximation de la Densité Locale (Local Density Approximation). 9, 15, 18, 19, 129, 134, 147, 149, 150, 162, 163, 165, 169, 171, 172, 174, 175

MBAR Multistate Bennett Acceptance Ratio. 9, 27, 28, 122, 138

MD Dynamique Moléculaire. 9, 21, 24, 25, 26, 30, 31, 38, 71, 107, 121, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 154, VIII, XIII

MLACS Machine-Learning Assisted Canonical Sampling. 116, 117, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 145, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 181, 182, 183, II, VII, VIII, IX, X, XI, XIII

MLIP Potentiels Interatomiques basés sur le Machine-Learning (Machine-Learning Interatomic Potential). 10, 33, 34, 36, 37, 38, 39, 40, 61, 116, 119, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 131, 133, 135, 137, 139, 140, 141, 154, 156, 167, 168, 182, 183, V, VIII, IX

MLMD Dynamique Moléculaire Machine-Learning. 25, 38, 40, 122, 123, 162, V

PAW Projector Augmented Wave. 17, 18, 95, 134, 152, V

PBE Perdrew-Burke-Ernzerhof. 95, 132, 149, 150, 152

PDF Fonction de Distribution de Paire. 107, 128

QHA Approximation Quasi-Harmonique (Quasi-Harmonic Approximation). 91, 152

SBO Surface de Born-Oppenheimer. 13, 21, 25, 33, 34, 37, 43, 45, 52, 56, 57, 84, 141

SCAILD Self-Consistent *Ab Initio* Lattice Dynamics. 92, 93, VI

SCHA Approximation Harmonique Auto-Cohérente. 4, 43, 44, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 67, 68, 69, 83, 84, 92, 93, 115, 123, 140, 141, 167, II, VI

SIFC Symmetry-Imposed Force Constant. 61, 62, 68, 99, 100, 102, 103, 104, 108, 109, 110, 126, VII

SNAP Spectral Neighbor Analysis Potential. 35, 40, 122, 123, 132, 138, 154

SOC Couplage Spin-Orbite. 149, 150, 153, 169, 175, 181

SQS Strutures Spéciales Quasi-aléatoires (Special Quasirandom Structure). 9, 30, 31, 61, 62, 88, 89, 95, 96, 149, 158, 176, VII

TDEP Potentiel Effectif Dépendant de la Température (Temperature Dependent Effective Potential). 4, 43, 44, 60, 61, 62, 67, 68, 69, 71, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 82, 83, 84, 85, 88, 92, 93, 94, 97, 98, 99, 100, 104, 108, 116, 123, 125, 126, 127, 130, 132, 134, 136, 138, 141, 155, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 168, 170, 171, 172, 173, 181, 182, 183, II, III, VI, VII, VIII, IX, X, XI

VCA Approximation du Cristal Virtuel. 9, 30, 62, 99, 100, 102, 103, 108, 109, VII

Introduction

Depuis la mise en marche de la première pile atomique en 1942 l'énergie nucléaire civile s'est révélée être un moyen de production d'électricité fiable et faiblement carboné grâce à la grande densité énergétique des noyaux atomiques (comme illustré sur la figure 1). En France par exemple, où l'énergie nucléaire représente ~ 67.1% de la production électrique en 2020 [1], la production d'électricité par fission nucléaire est de 335.4 TWh [1], pour une émission d'équivalent CO_2 de 6 g/kWh [2]. Cette fiabilité et ce faible rejet de gaz à effet de serre font que, dans un contexte de réchauffement climatique, on compte de nombreux projets de centrales nucléaires à travers le monde [3]. En effet, en octobre 2021, on compte 101 planifications de construction de réacteurs nucléaires à travers le monde, dont 37 en Chine, en plus des 56 réacteurs en construction [4].

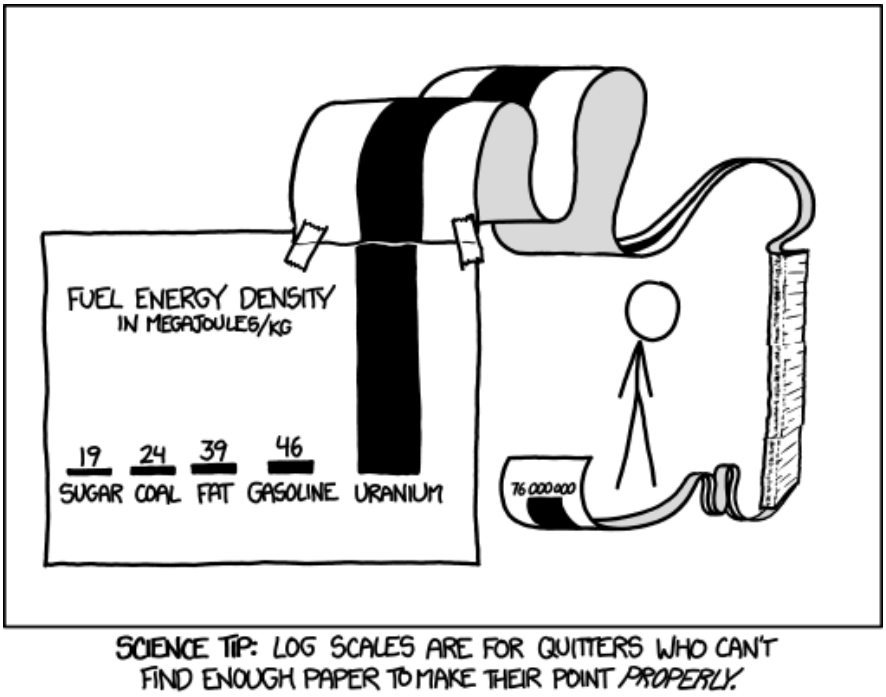


FIGURE 1 – Illustration de la densité énergétique de l'uranium par XKCD [5].

La production d'énergie par fission nucléaire repose sur une technologie complexe, et l'industrie cherche à perfectioner en permanence les différents processus mis en oeuvre. En conséquence, la recherche sur les matériaux du nucléaire est très active, dans le but d'améliorer par exemple la sécurité ou le traitement des déchets de l'industrie. En particulier, dans le but d'améliorer les technologies de réacteurs actuels et de préparer les réacteurs nucléaires de prochaines générations, une part importante de la recherche se concentre sur les combustibles. Ces recherches portent sur les combustibles actuellement utilisés, en particulier le dioxyde d'uranium UO_2 , mais aussi les combustibles envisagés pour le futur, comme les alliages métalliques d'uranium ou les nitrides d'actinides.

Évidemment, le point commun de tous ces matériaux se trouve dans leur composition chimique avec la présence d'actinides. Ces derniers, qui correspondent aux éléments du tableau périodique allant de l'actinium au lawrencium, sont des métaux lourds caractérisés par un remplissage progressif des orbitales électroniques $5f$. Cette particularité leur confère une richesse de propriétés unique dans le tableau périodique des élements. Par

exemple, l'uranium métallique présente une onde de densité de charge à basse température et à pression ambiante [6], une propriété unique pour un élément pur. Un autre exemple est le plutonium qui présente 6 phases allotropiques de l'état fondamental jusqu'à la température de fusion à pression ambiante [7], ce qui en fait l'élément possédant le plus grand nombres de phases à pression ambiante. De plus, les matériaux composés d'actinides présentent un nombre impressionnant de phénomènes exotiques, allant du triakontadipole magnétique de NpO_2 [8] aux fermions lourds des matériaux contenant du plutonium [9], en passant par des effets Jahn-Teller [10], des ordres magnétiques cachés[11] ou encore des isolants de Mott-Hubbard pour certains dioxydes d'actinides. En conséquence, en plus de l'interêt technologique que présentent les matériaux contenant des actinides, ces derniers présentent aussi un fort interêt fondamental.

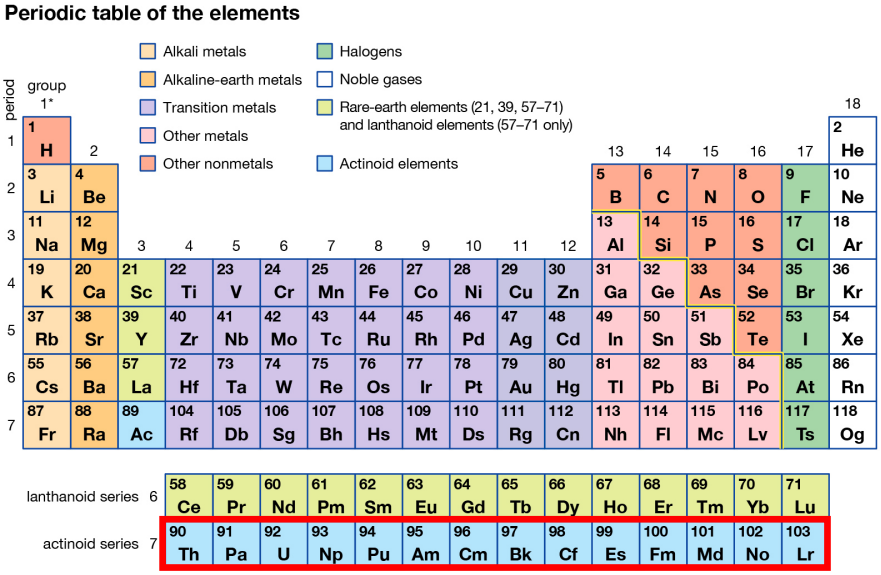


FIGURE 2 – Tableau périodique des élements. La rangée des actinides est entourée en rouge.

Cependant, la place particulière des actinides dans le tableau périodique rend ces élements difficiles à étudier. Premièrement, mis à part l'uranium et le thorium, abondamment présent dans la croûte terrestre, les autres actinides sont plutôt rares, et généralement chers. Cela est particulièrement vrai pour les élements transuraniens qui doivent donc être synthétisés artificiellement. De plus, ces élements étant en général radioactifs, leur étude expérimentale demande des mesures de sécurité contraignantes. Du fait de ces restrictions, les études théoriques sur ces élements sont cruciales.

Pour la recherche fondamentale, une avancée majeure a été le développement de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (Density Functional Theory) (DFT) dans les années 60. Ce formalisme, basé sur la densité électronique, couplé à l'augmentation croissante de la puissance numérique, permet de nos jours de décrire toutes sortes de matériaux dans une approche premiers principes (ou *ab initio*) et de façon prédictive. Cette description est de plus facilitée par l'arrivée depuis les années 90 de plusieurs codes implémentant ce formalisme, comme par exemple Vasp [12], Abinit [13], Quantum Espresso [14], WIEN2K [15], etc…, de sorte que le nombre d'études théoriques utilisant la DFT est en constante augmentation depuis une vingtaine d'années (fig. 3). Naturellement, les matériaux contenant des actinides ont profité de cet essor des méthodes *ab initio*, et les études théoriques sur ces systèmes sont aujourd'hui courantes. En plus de permettre une description de matériaux difficilement manipulables expérimentalement, la DFT et

ses dérivées permettent ainsi une meilleure compréhension des résultats expérimentaux disponibles.

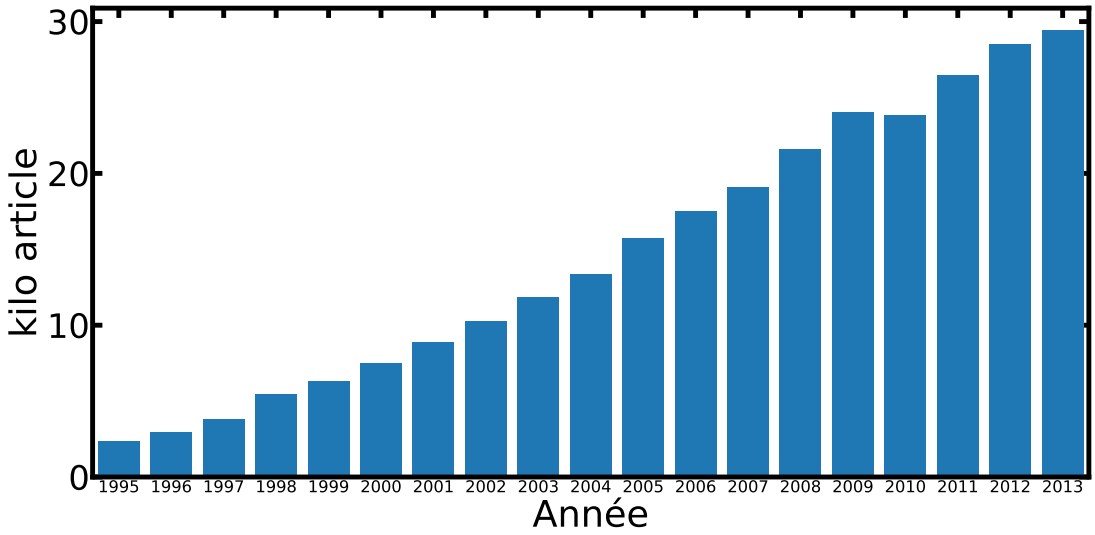


FIGURE 3 – Évolution du nombre d'articles utilisant la DFT par an de 1995 à 2013. Extrait d'un article de Pribram-Jones *et al* [16]

Cependant, les électrons $5f$, à l'origine des phénomènes exotiques énoncés précédemment, compliquent la modélisation des matériaux contenant des actinides. En effet, les approximations généralement appliquées à la DFT échouent souvent à décrire les fortes corrélations entre ces électrons. Ces échecs ont particulièrement été étudiés pour les dioxydes d'actinides, pour lesquels la DFT prédit des métaux, alors que ce sont expérimentalement des isolants [17]. En conséquence, un travail important a été effectué dans le but d'obtenir une description théorique satisfaisante pour ces systèmes. Aujourd'hui, une grande partie de la littérature utilise la méthode de la DFT corrigée par un terme de Hubbard (DFT+U) pour décrire les dioxydes d'actinides, cette méthode permettant une bonne approximation des corrélations électroniques tout en gardant un coût en temps de calcul raisonnable.

Néanmoins, la majorité des études de la littérature se limite à une description à température nulle de ces matériaux. Or, une description adéquate de certains effets exotiques venant des électrons $5f$ nécessite une prise en compte de la température. De façon simplifiée, décrire les effets de la température d'un système atomique correspond à faire bouger les atomes. Bien que rudimentaire, cette définition permet de comprendre la relative rareté de la prise en compte de la température et de ses effets : déplacer les atomes présente un coût numérique bien plus important qu'une description à température nulle où les atomes sont statiques. La volonté de réduire ce coût a été à l'origine du développement des méthodes de machine-learning dans le domaine de la matière-condensée. En effet, des méthodes moins coûteuses que la DFT existent depuis longtemps, mais celles-ci se basant sur des potentiels interatomiques empiriques, elles souffrent de problèmes de précision et de transférabilité. L'introduction de nouvelles méthodes, avec des outils issus du machine-learning, promet une réduction drastique du coût des simulations tout en gardant une précision proche des méthodes *ab initio*.

Le but de cette thèse est de contribuer à l'étude des combustibles nucléaires en appor-

tant une approche *ab initio* de la description des effets de la température. Pour cela, ce travail comporte deux composantes importantes : le développement de méthodes et leurs applications sur des combustibles. Deux parties portent sur la première composante, en formalisant une méthode de la littérature pour la première, et en introduisant une toute nouvelle méthode de simulation basée sur le machine-learning pour la deuxième. Pour les applications, nous concentrerons ce travail sur 3 systèmes : l'alliage de substitution U-Mo, le dioxyde d'uranium et le dioxyde de plutonium. Au final, ce document sera divisé en trois partie.

Dans la première partie, nous décrirons les méthodes utilisées dans le cadre de ce travail. Le premier chapitre de cette partie sera général et portera sur un ensemble de méthodes couramment utilisées. En premier lieu, le formalisme de la DFT sera introduit pour la résolution de l'équation de Schrödinger électronique. Cette section sera par ailleurs l'occasion d'introduire la DFT corrigée par un terme de Hubbard (DFT+U), qui permet une description des fortes corrélations électroniques présentes dans les dioxydes d'actinides. Nous introduirons ensuite quelques généralités de physique statistique, dans le but de décrire la Dynamique Moléculaire *ab initio* (AIMD). Nous verrons également diverses méthodes liées au calcul d'énergie libre, qui seront utiles pour le développement ultérieur d'une méthode d'échantillonage. L'un des systèmes étudiés étant un alliage, la section suivante portera sur les méthodes *ab initio* de description de ce type de système. Enfin, la dernière section de cette partie portera sur les potentiels interatomiques, ce qui nous permettera en particulier de décrire les potentiels interatomiques basés sur le machine-learning.

Afin de traiter les effets de température dans ce travail, le second chapitre de cette partie portera sur les propriétés vibrationelles des solides. Une première section introduira l'approximation harmonique, qui fonde le formalisme moderne décrivant les vibrations atomiques dans les solides. Après avoir vu le calcul de différentes propriétés selon cette approximation, nous en verrons les limites. Les trois sections suivantes présenteront des approches permettant d'aller au delà de cette approximation. La première, la théorie des perturbations, nous permettera également de présenter comment calculer la conductivité thermique. L'Approximation Harmonique Auto-Cohérente (SCHA) que l'on introduira en deuxième montrera comment décrire les effets anharmoniques, c'est-à-dire au delà de l'approximation harmonique, de manière non-perturbative. Enfin, nous terminerons ce chapitre, et cette partie, en décrivant le Potentiel Effectif Dépendant de la Température (Temperature Dependent Effective Potential) (TDEP), une méthode utilisant l'AIMD pour construire un modèle harmonique effectif prenant en compte explicitement la température.

La deuxième partie de cette thèse portera sur les contributions de ce travail au domaine. Le premier chapitre permettera de construire un formalisme cohérent autour de TDEP permettant de décrire l'anharmonicité des solides.

Le second chapitre portera sur l'étude de l'alliage de substitution U-Mo dans sa phase cubique haute température. Après avoir brièvement introduit le système, nous présenterons en premier lieu nos résultats sur la stabilisation thermodynamique à haute température de cette phase. La fin de ce chapitre consistera en la présentation de résultats sur la phase cubique méta-stable de cet alliage, à température ambiante, dans une étude conduite en collaboration avec une équipe d'expérimentateurs de l'université de Bristol.

Le chapitre suivant portera sur le développement d'une méthode permettant d'ac-

célérer les simulations *ab initio* des effets de la température à l'aide d'outils issus du machine-learning. Celle-ci se fonde sur un principe variationnel permettant de construire un potentiel interatomique machine-learning reproduisant au mieux la distribution des positions atomiques et d'échantilloner cette distribution. Après avoir validé cette nouvelle méthode sur un ensemble d'exemples complexes, nous terminerons cette partie par un chapitre portant sur les dioxydes d'actinides. Après la première section de ce chapitre, qui introduira les systèmes ainsi que l'état de l'art, la deuxième section portera sur nos résultats sur le dioxyde d'uranium. Enfin la dernière section présentera notre étude des effets de la température sur le dioxyde de plutonium.

Finalement, la dernière partie de cette thèse servira à conclure ce travail, tout en en présentant les perspectives.

Première partie

Formalismes et méthodes

Chapitre 1

Théorie et formalisme

Sommaire

1.1 Structure électronique 11
1.1.1 Le problème à N-corps 12
1.1.2 L'approximation adiabatique 12
1.1.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité 13
Théorèmes de Hohenberg et Kohn 13
Équations de Kohn-Sham 14
Fonctionnelle d'échange et corrélation 15
Implémentation 16
1.1.4 Les corrélations électroniques 18
Échec des approches LDA et GGA 18
Le modèle de Hubbard 18
Ajout d'un terme de Hubbard à la DFT 19
1.2 Physique statistique 21
1.2.1 Généralités 21
1.2.2 Exploration de l'espace des configurations 23
Dynamique Moléculaire (MD) 24
1.2.3 Méthodes thermodynamiques 25
Théorie des perturbations de l'énergie libre 26
Multistate Bennett Acceptance Ratio (MBAR) 27
Énergie libre de Gibbs-Bogoliubov 28
1.3 Théorie des alliages 28
1.3.1 La difficulté à simuler des alliages 29
1.3.2 L'Approximation du Cristal Virtuel (VCA) 30
1.3.3 Strutures Spéciales Quasi-aléatoires (Special Quasirandom Structure) (SQS) 30
1.3.4 Propriétés thermodynamiques 31
Énergie libre d'un alliage 31
Quantité d'excès 32
1.4 Potentiels interatomiques 32
1.4.1 Potentiels Classiques 33

1.4.2 Potentiels Interatomiques basés sur le Machine-Learning (Machine-Learning Interatomic Potential) (MLIP) 34
Descripteurs 35
Le descripteur SO(4) 35
Fonctionnelle de la densité atomique 36
1.4.3 Construction d'un potentiel linéaire 37

L'étude des propriétés des matériaux nécessite l'élaboration de modèles mathématiques. Afin de se placer dans une approche premiers principes, c'est à dire sans utilisation de paramètre empirique, il faut une théorie fondamentale. C'est avec l'émergence de la mécanique quantique, au début du XX^{ème} siècle, qu'une fondation a pu être posée pour décrire la matière à l'échelle microscopique. Sur ces fondations, le domaine de la physique de la matière condensée a pu se développer et établir un cadre théorique permettant une description et une prédiction quantitative des propriétés des matériaux.

Outre la mécanique quantique, le domaine de la matière condensée incorpore des modèles provenants de plusieurs branches de la physique et des mathématiques, telles que la physique statistique, la cristallographie, l'électromagnétisme, etc... dans un cadre cohérent. Ce cadre permet l'étude de systèmes variés tels que les liquides, les molécules ou, ce qui nous intéressera dans ce travail de thèse, les solides.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons aux théories et formalismes de la physique de la matière condensée utilisés dans le cadre de cette thèse. Pour cela, nous commencerons par présenter le formalisme de la structure électronique, en commençant par une présentation générale, puis en décrivant la théorie de la fonctionelle de la densité. Dans une deuxième partie, nous exposerons des concepts issus de la physique statistique, en commençant par les bases de ce domaine, puis en se tournant vers les méthodes numériques. La troisième partie nous permettera d'exposer les méthodes permettant l'étude des alliages. Enfin, nous terminerons ce chapitre en introduisant les méthodes de machine-learning utilisées en matière condensée, plus particulièrement le domaine des potentiels interatomiques basés sur le machine-learning.

L'introduction de ces fondamentaux et méthodes modernes nous permettra de décrire de façon approfondie les méthodes de description des propriétés vibrationnelles des solides dans le chapitre suivant.

1.1 Structure électronique

1.1.1 Le problème à N-corps

Le point de départ pour décrire un système de n électrons et N noyaux atomiques intéragissants est l'équation de Schrödinger indépendante du temps

$$\mathrm{H}\Psi(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_n,\mathbf{R}_1,\ldots,\mathbf{R}_\mathrm{N}) = \mathrm{E}_\mathrm{tot}\Psi(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_n,\mathbf{R}_1,\ldots,\mathbf{R}_\mathrm{N}) \tag{1.1}$$

avec H, le Hamiltonien du système électrons-noyaux, E l'énergie totale, et Ψ la fonction d'onde qui dépend des positions de tous les électrons $\{\mathbf{r}\}$ et noyaux $\{\mathbf{R}\}$.

Le Hamiltonien, composé de l'énergie cinétique des électrons T_e et des noyaux T_N, ainsi que des interactions électrons-électrons V_{ee}, noyaux-noyaux V_{nn} et électrons-noyaux V_{ne}, se met sous la forme

$$\mathrm{H} = \underbrace{-\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2}}_{\mathrm{T}_e} \underbrace{-\sum_\mathrm{I} \frac{\nabla_\mathrm{I}^2}{2\mathrm{M}_\mathrm{I}}}_{\mathrm{T}_\mathrm{N}} + \underbrace{\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{1}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|}}_{\mathrm{V}_{ee}} + \underbrace{\frac{1}{2}\sum_{\mathrm{I}\neq\mathrm{J}}\frac{\mathrm{Z}_\mathrm{I}\mathrm{Z}_\mathrm{J}}{|\mathbf{R}_\mathrm{I}-\mathbf{R}_\mathrm{J}|}}_{\mathrm{V}_{nn}} - \underbrace{\sum_{i,\mathrm{I}}\frac{\mathrm{Z}_\mathrm{I}}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{R}_\mathrm{I}|}}_{\mathrm{V}_{ne}} \tag{1.2}$$

où M_I et Z_I sont respectivement la masse et la charge du noyau I, et où on a posé $\hbar = m_e = 1$.

La résolution de l'équation de Schrödinger (1.1) permet en principe d'étudier le comportement de la matière à l'équilibre. Cependant, une solution analytique n'est connue que pour de rares systèmes simples, comme par exemple l'atome d'hydrogène. De plus, du fait de la grande dimensionnalité du problème, une résolution numérique exacte de l'équation (1.1) est impossible pour la plupart des systèmes. Ainsi, il est nécessaire de recourir à des simplifications et approximations.

1.1.2 L'approximation adiabatique

Une première approximation intuitive pour résoudre l'eq.(1.1) est de séparer les degrés de liberté électroniques et nucléaires. En effet, dans le Hamiltonien eq.(1.2), les termes d'interactions électrons-électrons et noyaux-noyaux sont du même ordre de grandeur. A l'inverse, du fait de la différence de masse entre protons et électrons ($m_p/m_e = 1836$), les termes cinétiques électroniques et nucléaires diffèrent de plusieurs ordres de grandeur. Cette observation suggère une grande différence de temps caractéristique entre les deux types de degrés de liberté, justifiant leur séparation[18]. Cette séparation est connue sous le nom d'approximation adiabatique ou approximation de Born-Oppenheimer [19].

D'un point de vue formel, cela revient à écrire $|\Psi\rangle$ sous la forme [20]

$$|\Psi\rangle = |\chi(\mathbf{R})\rangle\,|\psi_\mathbf{R}(\mathbf{r})\rangle \tag{1.3}$$

avec $|\chi(\mathbf{R})\rangle$ la fonction d'onde nucléaire et $|\psi_\mathbf{R}(\mathbf{r})\rangle$ la fonction d'onde électronique. L'indice $\mathbf{R}$ de la fonction d'onde électronique indique que celle-ci dépend d'une configuration nucléaire $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_\mathrm{I}\}$.

On définit un Hamiltonien électronique correspondant à une configuration nucléaire **R**

$$\mathrm{H_{el}} = -\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{1}{\left|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\right|} - \sum_{i,\mathrm{I}}\frac{\mathrm{Z_I}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\mathrm{I}|} \tag{1.4}$$

L'approximation de Born-Oppenheimer consiste à considérer la composante électronique de la fonction d'onde du système, $|\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})\rangle$, comme étant un état propre du Hamiltonien électronique eq.(1.4), ayant pour valeur propre $\mathrm{E}_{\mathbf{R}}$.

$$\mathrm{H_{el}}\,|\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})\rangle = \mathrm{E}_{\mathbf{R}}\,|\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})\rangle \tag{1.5}$$

Cela permet d'écrire l'équation de Schrödinger du système complet

$$\mathrm{E}_{\mathbf{R}}\,|\chi(\mathbf{R})\rangle\,|\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})\rangle + \left(-\sum_\mathrm{I}\frac{\nabla^2}{2\mathrm{M_I}} + \frac{1}{2}\sum_{\mathrm{I}\neq\mathrm{J}}\frac{\mathrm{Z_I Z_J}}{\left|\mathbf{R}_\mathrm{I} - \mathbf{R}_\mathrm{J}\right|}\right)|\chi(\mathbf{R})\rangle\,|\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})\rangle = \mathrm{E_{tot}}\,|\chi(\mathbf{R})\rangle\,|\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})\rangle \tag{1.6}$$

En projetant le résultat sur les états électroniques $\langle\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})|$, on obtient l'équation de Schrödinger nucléaire

$$\underbrace{\left(-\sum_\mathrm{I}\frac{\nabla^2}{2\mathrm{M_I}} + \frac{1}{2}\sum_{\mathrm{I}\neq\mathrm{J}}\frac{\mathrm{Z_I Z_J}}{\left|\mathbf{R}_\mathrm{I} - \mathbf{R}_\mathrm{J}\right|} + \mathrm{E}_{\mathbf{R}}\right)}_{\mathrm{H}_n}|\chi(\mathbf{R})\rangle = \mathrm{E_{tot}}\,|\chi(\mathbf{R})\rangle \tag{1.7}$$

En pratique, au vue des différences de temps caractéristiques entre noyaux et électrons, seuls les états propres de l'eq.(1.4) de plus basses énergies sont pris en compte. Cela revient à considérer que la configuration électronique est dans son état fondamental pour chaque configuration nucléaire. Il devient ainsi possible de construire la Surface de Born-Oppenheimer (SBO) dans laquelle les atomes évoluent en résolvant l'équation de Schrödinger électronique eq.(1.5) pour un ensemble de configurations nucléaires.

1.1.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité

Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Avec la séparation des degrés de liberté, il est possible de s'atteler à la résolution de l'équation de Schrödinger électronique, eq.(1.5).

Afin de réduire la dimensionalité du problème, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (Density Functional Theory) (DFT) exprime l'énergie de l'état fondamental comme une fonctionnelle de la densité électronique $n(\mathbf{r})$. Ainsi, le nombre de dimensions du problème passe de $3n$ à 3, pour le nombre de dimensions de l'espace. La théorie s'appuie sur deux théorèmes, énoncés par Hohenberg et Kohn en 1964 [21] :

Théorème 1

Pour un système de particules plongées dans un potentiel externe v_{ext}, ce potentiel, et donc l'énergie totale, est déterminé de manière unique par la densité $n(\mathbf{r})$, à une constante près.

Théorème 2

Pour un potentiel externe v_{ext} donné, le minimum de la fonctionnelle de l'énergie $\mathrm{E}_0 = \min\big(\mathrm{E}\big[n(\mathbf{r})\big]\big)$ est donné par la densité de l'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$.

Avec ces deux théorèmes, le problème de trouver l'état fondamental du système électronique se réduit à minimiser la fonctionnelle de l'énergie par rapport à la densité électronique.

Équations de Kohn-Sham

En utilisant les théorèmes de Hohenberg et Kohn, l'énergie de l'état fondamental peut se mettre sous la forme

$$\begin{aligned}\mathrm{E}_0 &= \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})\, v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \mathrm{T_N}\big[n(\mathbf{r})\big] + \mathrm{V}_{ee}\big[n(\mathbf{r})\big] \\ &= \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})\, v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \mathrm{F}\big[n(\mathbf{r})\big]\end{aligned} \tag{1.8}$$

où $\mathrm{F}\big[n(\mathbf{r})\big]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn. Bien que cette fonctionnelle existe, il n'y a pas de forme analytique connue à ce jour.

En 1965, Kohn et Sham [22] ont proposé un formalisme pour permettre la résolution du problème de la structure électronique dans le cadre de la DFT. Leur idée est de remplacer le système réel par un système auxiliaire, et fictif, d'électrons sans interaction possédant la même densité $n(\mathbf{r})$. Pour cela, les termes inconnus sont regroupés dans une fonctionnelle d'échange et corrélation $\mathrm{E}_{xc}\big[n(\mathbf{r})\big]$. La fonctionnelle de l'énergie prend alors la forme

$$\mathrm{E} = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})\, v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \mathrm{T}_e + \mathrm{E_H} + \mathrm{E_{xc}} \tag{1.9}$$

où T_e est l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction et $\mathrm{E_H}$ est l'énergie d'Hartree. Cette dernière correspond à l'interaction électrostatique classique et se met sous la forme.

$$\mathrm{E_H} = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \tag{1.10}$$

Le système d'électrons indépendants permet d'exprimer le problème variationnel à partir des fonctions d'ondes du système auxilaire $\{\varphi_i\}$, appelées orbitales de Kohn-Sham. En imposant l'orthonormalité des orbitales de Kohn-Sham, on obtient un ensemble de pseudo-équations de Schrödinger à un électron : les équations de Kohn-Sham

$$\begin{aligned}\mathrm{V_{eff}} &= \mathrm{V_{ext}}(\mathbf{r}) + \mathrm{V_H}(\mathbf{r}) + \mathrm{V_{xc}}(\mathbf{r}) \\ h_i^{\mathrm{KS}} &= -\frac{\nabla_i^2}{2} + \mathrm{V_{eff}}(\mathbf{r}) \\ h_i^{\mathrm{KS}} \varphi_i &= \epsilon_i \varphi_i\end{aligned} \tag{1.11}$$

Il est à noter que les états propres $\{\varphi_i\}$ et les valeurs propres $\{\epsilon_i\}$ des équations de Kohn-Sham ne correspondent pas aux "vraies" fonctions d'ondes et états propres du système. Dans le système d'équations (1.11), le potentiel d'Hartree $\mathrm{V_H}$ et le potentiel d'échange et

corrélation V_{xc} s'expriment grâce à la densité électronique

$$V_H = \frac{\delta E_H[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \tag{1.12}$$

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} \tag{1.13}$$

Enfin, on peut exprimer la densité électronique à partir des orbitales de Kohn-Sham

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i \varphi_i^*(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r}) \tag{1.14}$$

Etant donné que le potentiel effectif dépend de la densité électronique, les équations de Kohn-Sham se résolvent de manière auto-cohérente, comme représenté sur la figure 1.1.

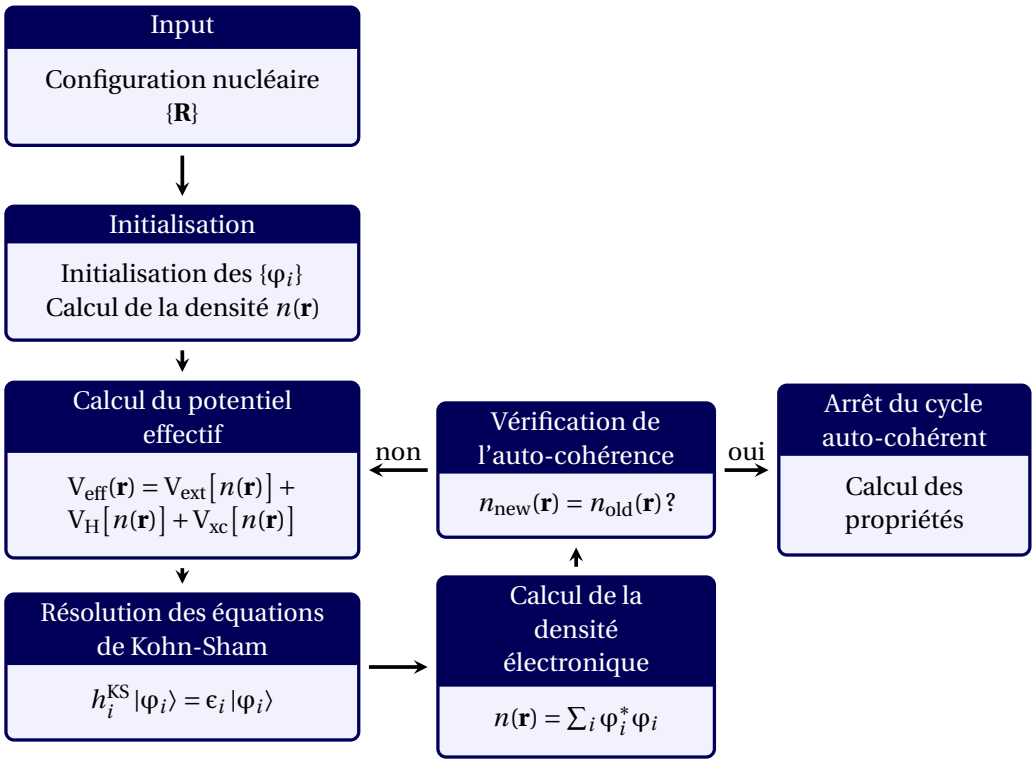


FIGURE 1.1 – Représentation schématique du cycle auto-cohérent de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (Density Functional Theory) (DFT)

Fonctionnelle d'échange et corrélation

Le formalisme présenté jusqu'ici est exact. Cependant, si la forme du potentiel extérieur, du potentiel d'Hartree et du terme cinétique sont connus, ce n'est pas le cas du potentiel d'échange et corrélation, qu'il faut déterminer.

Les principales approximations pour l'échange et corrélation sont basées sur le gaz d'électrons homogène. En premier lieu, l'Approximation de la Densité Locale (Local Density Approximation) (LDA), utilise directement la densité d'énergie d'échange et corrélation du gaz d'électron homogène ε_{xc}.

$$E_{xc}^{LDA} = \int d\mathbf{r}\, \varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]n(\mathbf{r}) \tag{1.15}$$

Les paramètres pour ε_{xc} ont été dérivés par Dirac [23] pour le terme d'échange, tandis que le terme de corrélation est généralement paramétré à l'aide d'une méthode de Monte-Carlo quantique [24].

Un deuxième type de fonctionnelle d'échange et corrélation est l'Approximation du Gradient Généralisé (Generalized Gradient Approximation) (GGA) [25]. Toujours en prenant pour base le gaz d'électron uniforme, cette fois le gradient de la densité $\nabla n(\mathbf{r})$ est pris en compte dans la fonctionnelle

$$E_{xc}^{GGA} = \int d\mathbf{r}\, \varepsilon_{xc}\big[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})\big] n(\mathbf{r}) \tag{1.16}$$

Implémentation

Le formalisme présenté précedemment permet beaucoup de liberté dans son implémentation. Par exemple, les orbitales de Kohn-Sham peuvent être développées sur une grande variété de bases, tels que des bases gaussiennes, des ondelettes, des harmoniques sphériques, etc… Ainsi selon le type de problème considéré, le choix de la base est un ingrédient crucial permettant de simplifier la résolution. Pour décrire la périodicité des fonctions d'ondes dans un solide, l'utilisation d'une base d'ondes planes est un choix naturel, celles-ci étant périodiques par définition.

Ondes planes

Pour une structure cristalline de volume Ω, on utilise des ondes planes de la forme $\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{rG}}$, où $\mathbf{G}$ est un vecteur du réseau réciproque. Cela permet d'exprimer les orbitales de Kohn-Sham sous la forme d'ondes de Bloch

$$\varphi_i = \sum_{\mathbf{G}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} c_{i,G} e^{i\mathbf{rG}} \tag{1.17}$$

Si la somme porte en théorie sur tous les vecteurs $\mathbf{G}$, dans la pratique, on définit un rayon de coupure e_{cut} définissant le nombre d'ondes planes utilisées. Avec cette limitation, la convergence des grandeurs étudiées en fonction du rayon de coupure doit être minitieusement étudiée.

Approximation du coeur gelé et pseudopotentiel

En général, les électrons de coeur ne participent que peu aux liaisons interatomiques. En conséquence, leur influence sur les propriétés d'un solide est généralement marginale, et peut être ignorée. Ainsi, dans l'approximation du coeur gelé, les électrons de coeur restent dans le même état que dans l'atome isolé, ce qui permet de ne considérer que les orbitales de Kohn-Sham des électrons de valence. Les électrons de coeur sont alors pris en compte en remplaçant le potentiel nucléaire par un potentiel ionique, incluant les effets d'écrantages par les électrons de coeur. En pratique, pour un atome tel que l'uranium, cela permet de n'effectuer des calculs que pour une dizaine d'électrons, au lieu de 92, ce qui simplifie grandement les calculs.

Malgré ces simplifications, la construction des fonctions d'ondes nécessite une grande quantité d'ondes planes. En effet, si dans les régions intersitielles, les fonctions d'ondes

ont un comportement régulier, elles présentent généralement de fortes oscillations proche des noyaux, similairement à des orbitales atomiques.

Une première approche pour traiter ce problème est la méthode du pseudopotentiel [26]. L'idée derrière cette méthode est de remplacer le potentiel ionique par un potentiel effectif : le pseudopotentiel. Pour constuire ce dernier, on définit un rayon de coupure r_{cut}, au dela duquel le potentiel effectif coïncide avec le vrai potentiel. En dessous de r_{cut}, le pseudopotentiel est construit de manière à obtenir des pseudo-fonctions d'ondes régulières, et ayant les mêmes valeurs propres que les vraies orbitales de Kohn-Sham. Cette approche est illustrée schématiquement sur la figure 1.2.

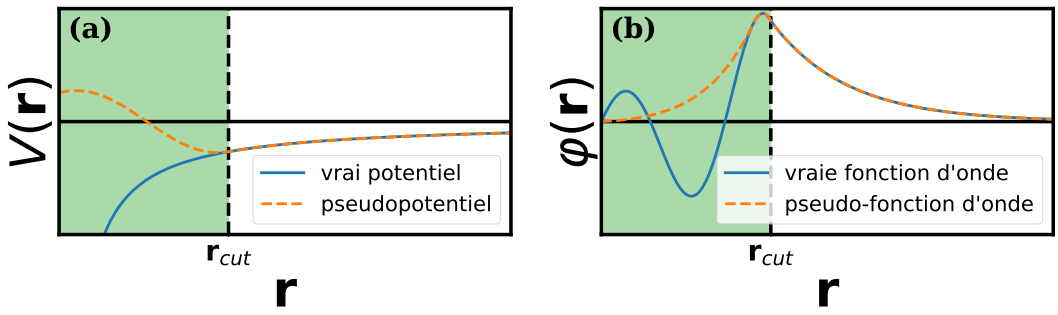


FIGURE 1.2 – (a) Représentation schématique de la partie radiale du vrai potentiel (traits pleins bleus) et de son pseudopotentiel (traits tirés orange). (b) Représentation schématique de la partie radiale de fonction d'onde tous électrons (traits pleins bleus) et de la pseudo-fonction d'onde (traits tirés orange). Pour les deux schémas, la partie verte représente la distance inférieure à r_{cut}, où le vrai potentiel est remplacé par une partie plus régulière.

En pratique, le pseudopotentiel est calculé à partir d'un calcul atomique tous électrons. Il existe plusieurs types de pseudopotentiel, tels que les pseudopotentiels ultrasoft ou à norme conservée. Cependant, de la création d'un pseudopotentiel résulte généralement un compromis entre temps de calcul à l'utilisation, et transferabilité. En effet, un grand rayon de coupure r_{cut} permet de réduire drastiquement le nombre d'ondes planes nécessaires, mais cela peut limiter les conditions dans lesquels le pseudopotentiel est utilisable. De plus, la méthode ne permet pas de décrire la structure nodale des fonctions d'ondes à cause de l'utilisation de pseudo-fonctions d'ondes. Pour contourner ces problèmes, Blöchl a développé en 1994 un formalisme limitant la taille de la base en ondes planes, tout en gardant une grande transferabilité.

Méthode Projector Augmented Wave (PAW)

L'approche Projector Augmented Wave (PAW) [27] est construite sur une idée simple : diviser l'espace en deux, avec une partie sphérique (dite sphère augmentée, ou sphère PAW) pour décrire les oscillations, le reste étant exprimé sur une base d'ondes planes. Dans ce formalisme, les fonctions d'ondes tous électrons $|\Psi_i\rangle$ sont obtenues à partir d'une transformation linéaire τ des pseudo-fonctions d'ondes $\tilde{\varphi}_i$

$$|\Psi_i\rangle = |\tilde{\Psi}_i\rangle + \sum_j \left(|\varphi_j\rangle - |\tilde{\varphi}_j\rangle \right) \langle \tilde{p}_j | \tilde{\Psi}_j \rangle \tag{1.18}$$

Dans cette équation, $|\varphi_i\rangle$ est une fonction d'onde tous électrons, $|\tilde{\varphi}_i\rangle$ est une pseudo-fonction d'onde, et $\tilde{p}_j$ est un projecteur. Ces trois grandeurs ne sont définies que dans la sphère augmentée, et la somme se fait sur toutes les sphères PAW.

Si les pseudo-fonctions d'ondes s'expriment à partir d'ondes planes, les fonctions d'ondes partielles $|\varphi_i\rangle_{\text{PAW}}$ sont développées sur une base d'harmoniques sphériques, ce qui permet de contourner le problème des oscillations. Au final, dans l'approche Projector Augmented Wave (PAW), les fonctions d'ondes tous électrons se construisent à partir des pseudo-fonctions d'ondes, en corrigeant ces dernières à partir de la sphère PAW, comme illustré en figure 1.3.

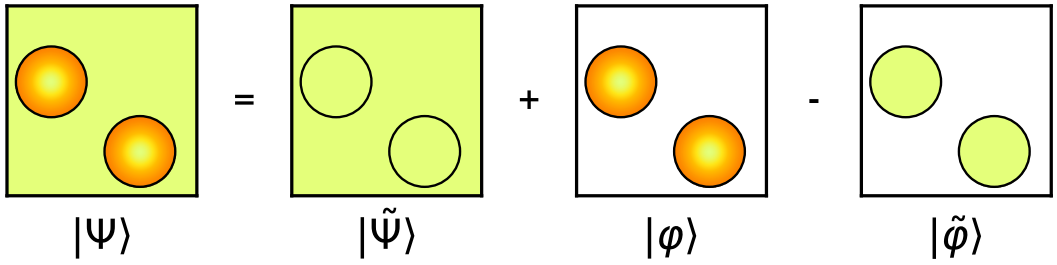


FIGURE 1.3 – Représentation schématique du formalisme PAW

1.1.4 Les corrélations électroniques

Échec des approches LDA et GGA

Alors que la DFT est une théorie exacte, les implémentations pratiques souffrent de l'utilisation des approximations effectuées dans les diverses fonctionnelles d'échange et corrélation. Par exemple, les fonctionnelles les plus utilisées que sont la LDA et la GGA sont connues pour introduire une erreur dite d'auto-interaction (Self-Interaction Error) (SIE). [28, 29] Cette erreur provient de l'interaction d'un électron avec lui même dans le terme d'Hartree, qui est en principe corrigé dans le traitement exact de l'échange [26]. Cependant, cette correction n'est pas présente dans les approximations des fonctionnelles LDA et GGA, ce qui peut induire une erreur significative dans les systèmes où l'interaction coulombienne est importante. Cette erreur peut être importante notamment dans certains oxides, métaux de transitions ou systèmes contenant des électrons f, tels que les actinides. En plus de cette SIE, les fonctionnelles (semi)locales restent des approximations fondées sur le gaz d'électrons homogène, ce qui peut être inadéquat pour décrire la localisation des électrons observée pour les orbitales f et d. À cause de ces limitations la description de certains matériaux peut être qualitativement fausse. Par exemple, UO_2, qui est un isolant de Mott, est décrit comme étant métallique par les méthodes LDA et GGA [17].

Plusieurs approches existent pour corriger les limitations des fonctionnelles (semi)locales, telles que les fonctionnelles hybrides [30], qui introduisent une partie de l'échange exact dans la fonctionnelle d'échange et corrélation, ou la DFT+U [31], qui sera la méthode utilisée dans cette thèse.

Le modèle de Hubbard

Le U de la DFT+U provient du modèle de Hubbard. Ce modèle est un des plus simples permettant de rendre compte de nombreux phénomènes que l'on retrouve dans des systèmes corrélés. Dans une notation de seconde quantification, le Hamiltonien de Hubbard se met sous la forme [32]

$$\hat{\mathrm{H}} = -t\sum_{i,\sigma}\hat{c}^{\dagger}_{i,\sigma}\hat{c}_{i+1,\sigma} + h.c. + U\sum_{i}\hat{n}_{i,\uparrow}\hat{n}_{i,\downarrow} \tag{1.19}$$

où $\hat{c}^{\dagger}_{i,\sigma}$ et $\hat{c}_{i,\sigma}$ sont les opérateurs de création et anihilation du site i pour le spin σ et $\hat{n}_{i,\sigma} = \hat{c}^{\dagger}_{i,\sigma}\hat{c}_{i,\sigma}$ est l'opérateur densité.

La force de ce modèle est de pouvoir décrire l'effet des corrélations électroniques à partir de deux paramètres : le terme de saut t et le terme d'interaction U, appelé aussi terme de Hubbard. En faisant varier la valeur du ratio entre l'interaction et l'itinérance des électrons, à travers le ratio U/t, il est possible de décrire une grande variété de phénomènes tels qu'une transition métal-isolant où de nombreuses structures magnétiques.

Cependant, malgré son apparente simplicité, la résolution du modèle de Hubbard peut nécessiter l'utilisation de méhodes numériques avancées, telles que la théorie du champ moyen dynamique [33] ou la diagonalisation exacte. Il reste néanmoins possible d'obtenir une approche en champ moyen statique, en remplaçant les opérateurs densité par leurs valeurs moyennes $\hat{n} = \langle\hat{n}\rangle$. C'est sur cette approche statique [34] que se base le formalisme de la DFT+U.

Ajout d'un terme de Hubbard à la DFT

??

L'idée de la DFT+U est d'ajouter un terme d'interaction de Hubbard U à la DFT afin de prendre en compte les effets de corrélations non contenus dans les fonctionnelles de la LDA et GGA. Ce terme de Hubbard est traité dans une approche champ moyen, de sorte que l'énergie du système électronique se met sous la forme [35]

$$\mathrm{E}^{\mathrm{DFT}+U}[n(\mathbf{r}), n_s] = \mathrm{E}^{\mathrm{DFT}}[n(\mathbf{r})] + \mathrm{E}^{U}[n_s] - \mathrm{E}^{\mathrm{dc}}[n_s] \tag{1.20}$$

où n_s correspond aux occupations d'orbitales dites corrélées. Dans l'équation (1.20), E^{U} est la contribution de type Hubbard que l'on ajoute à l'énergie de la DFT tandis que E^{dc} est un terme de double comptage, dont le but est de supprimer la partie des corrélations déjà prise en compte dans la fonctionnelle d'échange et corrélation de $\mathrm{E}^{\mathrm{DFT}}$.

Le problème des minima locaux

Dans certains systèmes, l'introduction du paramètre U fait apparaître de nombreuses barrières dans l'énergie du système en fonction de l'occupation des orbitales. En conséquence, en fonction du point de départ, la minimisation de l'énergie n'est plus assurée d'atteindre le minimum global, mais peut finir dans un minimum local, comme illustré sur la figure 1.4.

Ce problème, notamment présent dans les dioxides d'actinides comme UO_2 et PuO_2, peut être traité en utilisant la méthode du contrôle des matrices d'occupations [36]. Dans cette approche, on démarrre la minimisation de l'énergie du système en choisissant un point de départ pour l'occupation des orbitales corrélées. Cette occupation est ensuite imposée lors des n premiers pas de la minimisation, avant d'être relachée lors des pas suivants afin de laisser le système se relaxer dans le minimum local le plus proche. Cette

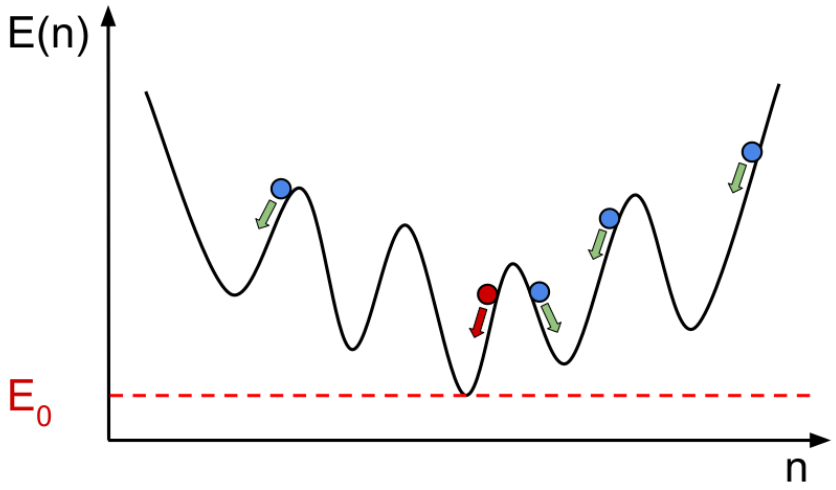


FIGURE 1.4 – Illustration du problème des minima locaux inhérent à la DFT+U. L'énergie potentielle en fonction de l'occupation présente de nombreuse barrières, de sorte que tous les points de départ ne permettent pas d'atteindre le minimum global E_0.

procédure peut être répétée sur plusieurs points de départ afin de pouvoir sélectionner un minimum, que l'on considérera comme global. S'il n'y a pas d'assurance d'obtenir le minimum global de l'énergie avec cette méthode, elle a néanmoins été démontrée comme étant fiable sur les dioxides d'actinides [37–39].

1.2 Physique statistique

Si comprendre les propriétés de matériaux demande de pouvoir décrire les interactions fondamentales entre les constituants, il est nécessaire d'avoir une théorie permettant d'expliquer comment ces interactions font émerger les différentes propriétés physiques. C'est le domaine de la physique statistique, apparu au 19$^{\text{ème}}$ siècle et poussée notamment par Maxwell, Kelvin et Boltzmann, qui permet de faire ce lien. La physique statistique a pour but d'expliquer l'observation de phénomènes thermodynamiques macroscopiques (température, pression, volume, etc...) à partir des propriétés microscopiques de la matière. Au vu du nombre gigantesque d'atomes constistuants un solide, et comme son nom l'indique, ce domaine se base sur une description statistique de la matière, où les propriétés macroscopiques d'un matériau émergent depuis les probabilités d'occupation des états à l'échelle atomique.

Pour commencer cette section, nous verrons quelques notions de base de la physique statistique, notamment les notions d'énergie libre et d'entropie. Ces rappels nous permetteront ensuite de décrire certaines méthodes numériques modernes de la physique statistique. En particulier, on s'appliquera à décrire la méthode de la Dynamique Moléculaire (MD) qui permet d'explorer l'espace des configurations atomiques, avant de décrire quelques méthodes permettant d'extraire des propriétés thermodynamiques à partir de simulations de MD.

1.2.1 Généralités

Dans cette section, on considérera un système muni d'un Hamiltonien H indépendant du temps

$$\mathrm{H} = \sum_{\mathrm{I}} \frac{\mathbf{P}_{\mathrm{I}}^2}{2\mathrm{M}_{\mathrm{I}}} + \mathrm{V}(\mathbf{R}) \tag{1.21}$$

Dans le cadre de cette thèse, cet Hamiltonien correspond à celui du système d'ions. Étant donné que l'on se place dans l'approximation adiabatique, le potentiel V($\mathbf{R}$) est la Surface de Born-Oppenheimer (SBO), que l'on calcule à l'aide de la DFT.

Dans le cadre de la physique statistique, on s'intéresse à la probabilité d'occupation des différents états accessibles du système. Cette probabilité dépendra des conditions thermodynamiques dans lesquelles on se place. Par exemple, on considérera ici un système à nombre de particules fixé et connecté à un réservoir à la température T avec lequel il peut échanger de l'énergie, ce qui consiste à se placer dans l'ensemble canonique [1]. Dans le cas classique, un état i est un point de l'espace des phases ($\mathbf{R}_i, \mathbf{P}_i$), dont la distribution est donnée par

$$p(\mathbf{R}, \mathbf{P}) = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta \mathrm{E}(\mathbf{R},\mathbf{P})} \tag{1.22}$$

Dans le cas quantique, on considère les états $\{|\psi_i\rangle\}$ comme points de l'espace des phases,

1. On notera que si le volume du système est fixé, alors on obtient l'ensemble canonique isotherme-isochore ou NVT. A l'inverse, si c'est la pression qui est fixée et que le volume peut varier, alors on retrouve l'ensemble isotherme-isobarique ou NPT.

de sorte que la probabilité p_i d'occupation d'un état i d'énergie E_i se met sous la forme

$$p_i = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta \mathrm{E}_i} \tag{1.23}$$

avec $\mathrm{E}_i = \langle \Psi | \mathrm{H} | \Psi \rangle$. Pour ces deux équations, on a défini la température inverse $\beta = \frac{1}{k_\mathrm{B} \mathrm{T}}$, où k_B est la constante de Boltzmann, et $\mathcal{Z}$ est la fonction de partition. Étant donné que la somme des probabilités sur tous les états est égale à 1, la fonction de partition se calcule comme

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \sum_i e^{-\beta \mathrm{E}_i} \\ &= \int \mathrm{d}\mathbf{R}\mathrm{d}\mathbf{P} e^{-\beta \mathrm{E}(\mathbf{R},\mathbf{P})} \end{aligned} \tag{1.24}$$

où la première ligne correspond à un formalisme quantique tandis que la deuxième ligne correspond à un formalisme classique. Cette fonction de partition est une grandeur centrale de la physique statistique car elle permet de déterminer les grandeurs thermodynamiques. Par exemple, pour l'énergie interne $\mathcal{U}$, correspondant à l'énergie moyenne, on a

$$\mathcal{U} = -\frac{\partial \ln(\mathcal{Z})}{\partial \beta} \tag{1.25}$$

De même, l'entropie $\mathcal{S}$ du système se met sous la forme

$$\mathcal{S} = k_\mathrm{B}(\ln(\mathcal{Z}) + \beta \mathcal{U}) \tag{1.26}$$

En combinant l'énergie interne et l'entropie, on peut construire l'énergie libre de Helmhotz $\mathcal{F} = \mathcal{U} - \mathrm{T}\mathcal{S}$, qui s'écrit en fonction de la fonction de partition comme

$$\mathcal{F} = -k_\mathrm{B} \mathrm{T} \ln(\mathcal{Z}) \tag{1.27}$$

Cette grandeur est très importante car elle permet de déterminer le diagramme de phase d'un système. En effet, pour un système connecté à un réservoir, l'état thermodynamique d'équilibre n'est pas celui qui minimise l'énergie ou maximise l'entropie, mais celui qui minimise l'énergie libre. La construction d'un diagramme de phase revient donc à déterminer la phase qui minimise l'énergie libre pour les conditions auxquelles on s'intéresse.

En plus des grandeurs thermodynamiques, on s'intéressera aux moyennes d'ensemble d'observables microscopiques. Pour un système décrit de façon classique, la moyenne d'une observable se calcule à l'aide d'une intégrale sur l'espace des phases. Formellement, cela s'écrit

$$\begin{aligned} \langle \mathrm{O}(\mathbf{R},\mathbf{P}) \rangle &= \int \mathrm{d}\mathbf{R}\mathrm{d}\mathbf{P}\, p(\mathbf{R},\mathbf{P}) \mathrm{O}(\mathbf{R},\mathbf{P}) \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \int \mathrm{d}\mathbf{R}\mathrm{d}\mathbf{P} e^{-\beta \mathrm{H}(\mathbf{R},\mathbf{R})} \mathrm{O}(\mathbf{R},\mathbf{P}) \end{aligned} \tag{1.28}$$

Dans une description quantique, il faut pouvoir calculer la moyenne d'une observable $\hat{\mathrm{O}}$ sur tous les états quantiques. Pour cela, on utilise un outil appelé la matrice densité ρ. En utilisant une base d'états $\{|\psi_i\rangle\}$ du Hamiltonien H, on définit ρ comme

$$\begin{aligned} \rho &= \sum_i e^{-\beta \mathrm{E}_i} |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \\ &= e^{-\beta \mathrm{H}} \end{aligned} \tag{1.29}$$

À partir de cette matrice densité, la moyenne de $\hat{O}$ se calcule comme

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{\mathrm{Tr}[\rho \hat{O}]}{\mathcal{Z}} \tag{1.30}$$

En dernière remarque, la fonction de partition peut s'exprimer à partir de la matrice densité

$$\mathcal{Z} = \mathrm{Tr}[\rho] \tag{1.31}$$

Le formalisme quantique nous sera utile pour parler de l'approximation harmonique dans le deuxième chapitre de cette partie. Cependant, pour le reste de cette section, on se placera dans un formalisme classique.

1.2.2 Exploration de l'espace des configurations

Dans une approche classique, le calcul de propriétés thermodynamiques ou physiques nécessite d'effectuer des intégrales de très grandes dimensions. En effet, un système de N_{at} atomes possède $6 \times N_{at}$ degrés de liberté ($3 \times N_{at}$ pour les positions et $3 \times N_{at}$ pour les quantités de mouvements). Afin de diminuer ce nombre important de dimensions pour l'intégration, le formalisme classique permet d'intégrer analytiquement la quantité de mouvement [2], qui se trouve être une intégration gaussienne quel que soit le système considéré (ayant un Hamiltonien de la forme eq.(1.21)).

Pour la fonction de partition, cette intégration de la partie cinétique revient à

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \int \mathrm{d}\mathbf{R}\mathrm{d}\mathbf{P} e^{-\beta H(\mathbf{R},\mathbf{P})} \\ &= \mathcal{Z}^{\mathrm{kin}} \int \mathrm{d}\mathbf{R} e^{-\beta V(\mathbf{R})} \\ &= \mathcal{Z}^{\mathrm{kin}} \mathcal{Z}^{\mathrm{pot}} \end{aligned} \tag{1.32}$$

où $\mathcal{Z}^{\mathrm{kin}}$ et $\mathcal{Z}^{\mathrm{pot}}$ sont respectivement les contributions cinétique et potentielle à la fonction de partition. La contribution cinétique à la fonction de partition possède une forme analytique

$$\mathcal{Z}^{\mathrm{kin}} = \frac{\mathcal{V}^N}{N!} \left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} \tag{1.33}$$

où $\mathcal{V}$ est le volume du système et M est la masse des particules. On peut effectuer une intégration analogue pour le calcul de moyennes d'observables ne dépendant que des positions atomiques, ce qui permet d'obtenir une formule ne dépendant que des dégrés de liberté configurationnels

$$\begin{aligned} \langle O(\mathbf{R}) \rangle &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \int \mathrm{d}\mathbf{R}\mathrm{d}\mathbf{P} O(\mathbf{R}) e^{-\beta H(\mathbf{R},\mathbf{P})} \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}^{\mathrm{pot}}} \int \mathrm{d}\mathbf{R} O(\mathbf{R}) e^{-\beta V(\mathbf{R})} \end{aligned} \tag{1.34}$$

Malgré la diminution importante du nombre de degrés de liberté que cela apporte, la dimension des intégrales eq.(1.32) et eq.(1.34) reste très grande. Les méthodes numériques

2. Dans une approche quantique, cette étape est impossible mis à part dans des cas spécifiques du fait de la non-commutation des opérateurs de positions et de quantités de mouvements

usuelles d'intégration ne permettant pas d'effectuer des intégrations de telles dimensions, il faut recourir à d'autres techniques.

En utilisant la loi des grands nombres, la moyenne eq.(1.34) peut être approximée par une moyenne sur un ensemble de N configurations indépendantes de O(**R**) distribuées selon la mesure de l'ensemble canonique

$$\langle \mathrm{O}(\mathbf{R}) \rangle \approx \frac{1}{\mathrm{N}} \sum_{n}^{\mathrm{N}} \mathrm{O}(\mathbf{R}_n) \tag{1.35}$$

La principale difficulté restante est de générer l'échantillons $\mathbf{R}_n$ distribué selon la mesure de l'ensemble canonique $p(\mathbf{R}) = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta \mathrm{V}(\mathbf{R})}$. Pour cela, les méthodes les plus utilisées sont la méthode de Monte-Carlo Metropolis et la MD.

Dynamique Moléculaire (MD)

La Dynamique Moléculaire (MD) est une méthode de simulation introduite par Alder et Wainwright [40, 41] à la fin des années 50 pour étudier le comportement de particules en interactions. Pour cela, les équations du mouvement de Newton sont intégrées pas à pas afin de réaliser la dynamique du système

$$\mathrm{M} \frac{\partial^2 \mathbf{R}}{\partial t^2} = \mathbf{F} \tag{1.36}$$

La discrétisation du temps se fait à l'aide d'algorithmes appelés intégrateurs, le plus utilisé étant l'intégrateur de Verlet [42].

Pour relier la Dynamique Moléculaire (MD) à la physique statistique, on suppose que notre système satisfait l'hypothèse ergodique, c'est-à-dire qu'une moyenne d'ensemble est égale à la moyenne temporelle pour ce système. Formellement, cela revient à écrire

$$\langle \mathrm{O} \rangle = \lim_{t \to \infty} \int_0^t \mathrm{d}t' \mathrm{O}(t') \tag{1.37}$$

Selon cette hypothèse, calculer une moyenne à partir d'une dynamique de longueur infinie permet de réaliser les intégrales de la sous-section précédente.

Les équations de Newton telles que présentées précédemment conservent l'énergie totale du système. Ainsi, l'ensemble simulé en intégrant directement l'équation (1.36) correspond à l'ensemble microcanonique. En conséquence, pour étudier les effets de la température, c'est-à-dire en se plaçant dans l'ensemble canonique, il faut modifier ces équations du mouvement. Plusieurs approches existent, telles que la remise à l'échelle des vitesses ou les thermostats de Nosé-Hoover, d'Andersen ou de Langevin. Dans cette thèse, nous utiliserons cette dernière méthode. Les équations de Langevin sont une modification des équations de Newton introduites à l'origine pour l'étude du mouvement Brownien. Dans le cadre de la dynamique moléculaire, celles-ci s'écrivent

$$\dot{\mathbf{P}} = \mathbf{F} - \gamma \mathbf{P} + \mathbf{F}_{\mathrm{stoc}} \tag{1.38}$$

où γ est un terme de friction et $\mathbf{F}_{\mathrm{stoc}}$ est un terme de force aléatoire. En imposant à ces dernières de suivre la distribution

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{F}_{\mathrm{stoc}} \rangle &= 0 \\ \langle \mathbf{F}_{\mathrm{stoc}}(t) \mathbf{F}_{\mathrm{stoc}}(t') \rangle &= 2m\gamma \mathrm{k_B T} \delta(t - t') \end{aligned} \tag{1.39}$$

cela permet d'obtenir une distribution des quantités de mouvements selon $\langle \mathbf{P} \rangle = 2\mathrm{Mk_BT}$, soit celle de la distribution canonique. En pratique, la force stochastique est tirée aléatoirement selon une distribution gaussienne de variance $\sqrt{\frac{2\mathrm{M}_i \gamma k_\mathrm{B}\mathrm{T}}{\Delta t}}$, où Δt est l'intervalle de temps utilisé pour l'intégration. Un soin particulier doit être porté lors du choix du coefficient de friction γ. En effet, une valeur trop élevée de γ entraîne un comportement diffusif non physique, tandis qu'une valeur trop petite fera que la simulation prendra beaucoup de temps avant d'échantilloner l'ensemble canonique.

On terminera cette section par quelques points de notations utilisés dans le cadre de cette thèse. Pour la suite, la MD classique désignera la MD dans laquelle les forces sont calculées à l'aide d'un potentiel dit classique [3]. Pour le cas où les forces sont dérivées de la SBO évaluée de manière *ab initio*, on parlera de Dynamique Moléculaire *ab initio* (AIMD). Enfin, si le potentiel utilisé est basé sur des méthodes de machine-learning, on parlera de Dynamique Moléculaire Machine-Learning (MLMD) [4] .

1.2.3 Méthodes thermodynamiques

La MD presentée dans la sous-section précédente permet de générer un ensemble de configurations issues de l'ensemble canonique sans avoir besoin de connaître la valeur de la fonction de partition $\mathcal{Z}$. Ainsi, le calcul de moyennes d'observables devient possible, en effectuant une simple moyenne arithmétique sur les configurations. Concernant la fonction de partition, s'il est possible en théorie de l'évaluer de façon analogue, cela est en pratique impossible car il faudrait un nombre de configurations inatteignable. Ainsi, le calcul de propriétés thermodynamiques, notamment l'énergie libre, nécessite le couplage de la MD avec des méthodes dites d'énergie libre.

Le domaine des méthodes d'énergie libre est très vaste, et il existe actuellement un large éventail de techniques [43]. Un point commun de la plupart de ces techniques est de calculer $\mathcal{F}$ par rapport à l'énergie libre d'un système de référence $\mathcal{F}_\mathrm{ref}$

$$\begin{aligned} \mathcal{F} &= \mathcal{F}_\mathrm{ref} + \Delta\mathcal{F} \\ \Delta\mathcal{F} &= \mathcal{F} - \mathcal{F}_\mathrm{ref} \end{aligned} \tag{1.40}$$

Le système de réference peut se différencier du système pour lequel on calcule l'énergie libre par les conditions thermodynamiques (temperature, pression) ou par la forme de l'énergie potentielle $\mathrm{V_{ref}}(\mathbf{R})$ de son Hamiltonien. Dans la suite, on s'intéressera surtout au second cas, où l'on parle de transformation alchimique.

Usuellement, le système de référence est choisi de façon à pouvoir calculer son énergie libre de façon analytique. Par exemple, dans le cas d'un liquide, le gaz parfait, avec $\mathrm{V_{ref}} = 0$, est souvent utilisé. Pour un solide, on utilise habituellement un système de Debye ou l'approximation harmonique. On notera qu'il est aussi possible d'utiliser plusieurs systèmes intermédiaires entre le système pour lequel on veut calculer l'énergie libre et le système de référence. Par exemple, il est possible de d'abord calculer l'énergie libre d'un solide pour un potentiel classique en partant de l'approximation harmonique, puis de calculer la différence d'énergie libre entre le potentiel classique et la DFT.

3. voir section 4
4. idem

Dans cette section, on indiquera par un indice "ref" que la quantité est relative au système de référence. Par exemple, $\langle \mathrm{O}(\mathbf{R})\rangle_{\mathrm{ref}}$ indique la moyenne de l'observable $\mathrm{O}(\mathbf{R})$ selon l'ensemble canonique du système de référence.

Théorie des perturbations de l'énergie libre

Pour exprimer la différence d'énergie libre entre deux systèmes, on part de l'expression de $\mathcal{F}$ à partir de la fonction de partition

$$\begin{aligned}
\Delta\mathcal{F} &= \mathcal{F} - \mathcal{F}_{\mathrm{ref}} \\
&= -k_{\mathrm{B}}\mathrm{T}\ln\left[\frac{\mathcal{Z}}{\mathcal{Z}_{\mathrm{ref}}}\right] \\
&= -k_{\mathrm{B}}\mathrm{T}\ln\left[\frac{\int \mathrm{d}\mathbf{R}\, e^{-\beta \mathrm{V}(\mathbf{R})}}{\mathcal{Z}_{\mathrm{ref}}}\right] \\
&= -k_{\mathrm{B}}\mathrm{T}\ln\left[\frac{\int \mathrm{d}\mathbf{R}\, e^{-\beta(\mathrm{V}(\mathbf{R})-\mathrm{V}_{\mathrm{ref}}(\mathbf{R})+\mathrm{V}_{\mathrm{ref}}(\mathbf{R})}}{\mathcal{Z}_{\mathrm{ref}}}\right] \\
&= -k_{\mathrm{B}}\mathrm{T}\ln\left[\frac{\int \mathrm{d}\mathbf{R}\, e^{-\beta \mathrm{V}_{\mathrm{ref}}(\mathbf{R})} e^{-\beta\Delta \mathrm{V}(\mathbf{R})}}{\mathcal{Z}_{\mathrm{ref}}}\right] \\
&= -k_{\mathrm{B}}\mathrm{T}\ln\langle e^{-\beta\Delta \mathrm{V}(\mathbf{R})}\rangle_{\mathrm{ref}}
\end{aligned} \tag{1.41}$$

Avec une dérivation analogue, on peut montrer que cette même différence peut aussi s'écrire à partir d'une moyenne dans l'ensemble thermodynamique associé au potentiel pour lequel on veut calculer l'énergie libre (mais avec des signes +)

$$\Delta\mathcal{F} = k_{\mathrm{B}}\mathrm{T}\ln\langle e^{\beta\Delta \mathrm{V}(\mathbf{R})}\rangle \tag{1.42}$$

Ces deux équations, qui sont à la base de la théorie des perturbations de l'énergie libre, permettent de visualiser une méthode simple, et exacte, pour calculer l'énergie libre. À partir de configurations extraites de MD, il suffit de calculer la différence d'énergie potentielle entre le système DFT et le système de référence, pour ensuite simplement appliquer l'eq.(1.41) ou (1.42) selon l'ensemble dans lequel la MD a été effectuée.

Néanmoins, une application directe de cette méthode en pratique souffre de lourds problèmes de convergence. En effet, la présence d'une exponentielle de $\Delta\mathrm{V}(\mathbf{R})$ a tendance à faire exploser la variance de la distribution si la différence d'énergie potentielle est trop importante, de telle sorte que la méthode n'est utilisable telle quelle que pour des systèmes proches l'un de l'autre.

Expansion en cumulant

Une méthode pour contrer ce problème lié à l'exponentiation est de faire l'expansion en cumulant de $\ln\langle e^{-\beta\Delta \mathrm{V}(\mathbf{R})}\rangle$ [44].

Pour l'équation (1.41) cela donne

$$\Delta\mathcal{F} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\beta^{n-1}\kappa_{\mathrm{ref}}^{(n)}}{n!} \tag{1.43}$$

tandis que pour l'équation (1.42) on retrouve

$$\Delta\mathcal{F} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n \beta^{n-1} \kappa^{(n)}}{n!} \tag{1.44}$$

où $\kappa^{(n)}$ est le cumulant d'ordre n de $\Delta V(\mathbf{R})$

$$\kappa^{(1)} = \langle \Delta V(\mathbf{R}) \rangle \tag{1.45a}$$
$$\kappa^{(2)} = \langle \Delta V(\mathbf{R})^2 \rangle - \langle \Delta V(\mathbf{R}) \rangle^2 \tag{1.45b}$$

En arrêtant la somme de l'expansion eq.(1.44) à l'ordre 2, on obtient pour la différence d'énergie libre l'approximation suivante

$$\Delta\mathcal{F} \approx \langle \Delta V(\mathbf{R}) \rangle - \frac{1}{2}\beta\big(\langle \Delta V(\mathbf{R})^2 \rangle - \langle \Delta V(\mathbf{R}) \rangle^2 \big) \tag{1.46}$$

L'équation (1.46) à l'avantage de converger rapidement, en comparaison des équations (1.41) et (1.42). Cependant, celle-ci n'est exacte que si la différence d'énergie $\Delta V(\mathbf{R})$ suit une loi gaussienne. Pour une distribution de $\Delta V(\mathbf{R})$ générale, l'expansion en cumulant d'ordre 2 reste une approximation.

Multistate Bennett Acceptance Ratio (MBAR)

Le Multistate Bennett Acceptance Ratio (MBAR) [45, 46] est une méthode permettant de calculer les différences d'énergie libre entre un ensemble de K systèmes, qui peuvent différer de par leur conditions thermodynamiques ou leur énergie potentielle. Pour simplifier la notation, on se placera dans le cas où ces systèmes se trouvent dans les mêmes conditions thermodynamiques mais diffèrent de par leur potentiel. On notera $u_k(\mathbf{R}) = \beta V_k(\mathbf{R})$ la fonction de potentiel réduite du système k, qui correspond à l'exponent du poids de Boltzmann pour ce système, de sorte que la distribution de probabilité des positions pour le système k se note $p_k(\mathbf{R}) = \frac{1}{\mathcal{Z}_k} q_k(\mathbf{R})$ avec $q_k(\mathbf{R}) = e^{-u_k(\mathbf{R})}$. On supposera que l'on dispose de $N = \sum_k N_k$ échantillons, où N_k est le nombre de configurations issues de la distribution p_k.

Pour expliquer le fonctionnement de la méthode, on se basera sur la description donnée dans le préprint [46], qui permet d'interpréter MBAR comme étant le résultat d'une repondération à partir d'une mixture de distribution $p_m(\mathbf{R})$. Cette mixture de distribution est construite en prenant simplement tous les échantillons ensemble, de telle sorte que la probabilité d'un échantillon dans cette mixture s'exprime comme

$$\begin{aligned} p_m(\mathbf{R}) &= \frac{1}{N}\sum_k^K N_k p_k(\mathbf{R}) \\ &= \frac{1}{N}\sum_k^K N_k \frac{1}{\mathcal{Z}_k} q_k(\mathbf{R}) \end{aligned} \tag{1.47}$$

L'astuce permettant de dériver les équations de MBAR consiste ensuite simplement à pondérer l'observable $O(\mathbf{R}) = 1$ de $p_m(\mathbf{R})$ vers $p_i(\mathbf{R})$ en utilisant l'échantillonage préférentiel

$$1 = \frac{1}{N}\sum_n^N \frac{1}{\mathcal{Z}_i}\left(\frac{q_i(\mathbf{R}_n)}{p_m(\mathbf{R}_n)}\right) \tag{1.48}$$

Ce qui permet de faire ressortir le système de K équations

$$\mathcal{Z}_i = \sum_n^{\mathrm{N}} \frac{q_i(\mathbf{R}_n)}{\sum_k \mathrm{N}_k \frac{q_k(\mathbf{R}_n)}{\mathcal{Z}_k}} \tag{1.49}$$

Dans ce système d'équations, seules K – 1 sont indépendantes, de sorte que l'on pourra le résoudre, modulo une constante multiplicative, en fixant arbitrairement un des $\mathcal{Z}_k$. Après résolution, on pourra finalement obtenir les ratios entre fonctions de partition $\frac{\mathcal{Z}_i}{\mathcal{Z}_k}$ ce qui permet de remonter aux différences d'énergie libre entre les différents systèmes. Cette résolution peut se faire de manière auto-cohérente ou par un algorithme de Newton-Raphson.

Une autre quantité que permet de calculer MBAR et qui nous intéressera plus tard est $\mathrm{W}_{i,n}$, le poids de la configuration n pour la distribution associée au système i. Une fois les ratios de fonctions de partition obtenus, ont peut calculer ces poids grâce à l'échantillonage préférentiel depuis la mixture de distribution, ce qui permet au final de les exprimer comme

$$\mathrm{W}_{i,n} = \frac{\frac{q_i(\mathbf{R}_n)}{\mathcal{Z}_i}}{\sum_k \mathrm{N}_k \frac{q_k(\mathbf{R}_n)}{\mathcal{Z}_k}} \tag{1.50}$$

On pourra ainsi calculer la moyenne de l'observable $\mathrm{O}(\mathbf{R})$ pour la distribution associée au système i

$$\langle \mathrm{O} \rangle_i = \sum_n \mathrm{O}(\mathbf{R}_n) \mathrm{W}_{i,n} \tag{1.51}$$

Énergie libre de Gibbs-Bogoliubov

On finira cette section en introduisant le concept d'énergie-libre de Gibbs-Bogoliubov. Bien que n'étant pas vraiment considérée comme une méthode d'énergie-libre au même titre que l'intégration thermodynamique ou l'expansion en cumulant, l'énergie-libre de Gibbs-Bogoliubov est une méthode variationnelle permettant d'approcher l'énergie-libre d'un système au travers d'un système de référence. Le système de référence utilisé dans ce cadre dépend de paramètres $\boldsymbol{\gamma}$ que l'on peut ajuster $\mathrm{V}_{\mathrm{ref}} \rightarrow \mathrm{V}_{\mathrm{ref}}(\mathbf{R}, \boldsymbol{\gamma})$.

L'énergie-libre de Gibbs-Bogoliubov se fonde sur l'inégalité du même nom, dont la dérivation se trouve dans l'appendice A.2, qui permet de construire une borne supérieure à l'énergie-libre du vrai système. Cette inégalité se formule comme

$$\widetilde{\mathcal{F}} = \widetilde{\mathcal{F}_0} + \langle \Delta \mathrm{V}(\mathbf{R}, \boldsymbol{\gamma}) \rangle_{\boldsymbol{\gamma}} \geq \mathcal{F} \tag{1.52}$$

où $\widetilde{\mathcal{F}_0} = -k_{\mathrm{B}} \mathrm{T} \ln\left(\mathrm{Tr}\left[e^{-\beta \mathrm{H}_{\mathrm{ref}}(\mathbf{R},\mathbf{P},\boldsymbol{\gamma})}\right]\right)$ est l'énergie libre du système de référence et $\langle \mathrm{O} \rangle_{\boldsymbol{\gamma}}$ désigne la moyenne prise selon le Hamiltonien de référence avec les paramètres $\boldsymbol{\gamma}$. On notera que l'on peut reconnaître dans le second terme de l'eq.(1.52) le cumulant de $\Delta\mathcal{F}$ du premier ordre. Le fait que cette énergie libre de Gibbs-Bogoliubov borne $\mathcal{F}$ par le haut montre qu'au minimum de $\widetilde{\mathcal{F}}$, on obtient la meilleure approximation de $\mathcal{F}$ basée sur le Hamiltonien $\mathrm{H}_{\mathrm{ref}}$. En pratique, une méthode basée sur l'énergie libre de Gibbs-Bogoliubov consiste à trouver les paramètres γ du potentiel de référence de façon à minimiser l'eq.(1.52). Pour cela, on pourra se baser sur une descente de gradient ou une approche auto-cohérente.

1.3 Théorie des alliages

Dans cette thèse, les termes d'alliage ou de solution solide désigneront les alliages de substitution, c'est-à-dire les systèmes où les éléments sont distribués de façon désordonnée sur un réseau cristallin, comme illustré sur la figure 1.5. On notera qu'en plus de pouvoir distribuer N éléments sur un réseau, il est aussi possible d'avoir cette distribution sur un sous-réseau du cristal. Par exemple, pour un réseau de type fluorine, comme UO_2, il est possible de voir le réseau comme composé d'un sous-réseau pour l'uranium et un autre pour l'oxygène. Il est ainsi possible d'avoir un alliage seulement sur le sous-réseau de l'uranium, comme pour le MOX $U_cPu_{1-c}O_2$, où $c \in [0,1]$ est la concentration de l'uranium.

Quel que soit le cas, cette distribution désordonnée brise les symétries du réseau parent, ce qui complique la description de tels systèmes. Dans cette section, nous détaillerons les méthodes utilisées dans ce travail pour décrire les alliages de substitution.

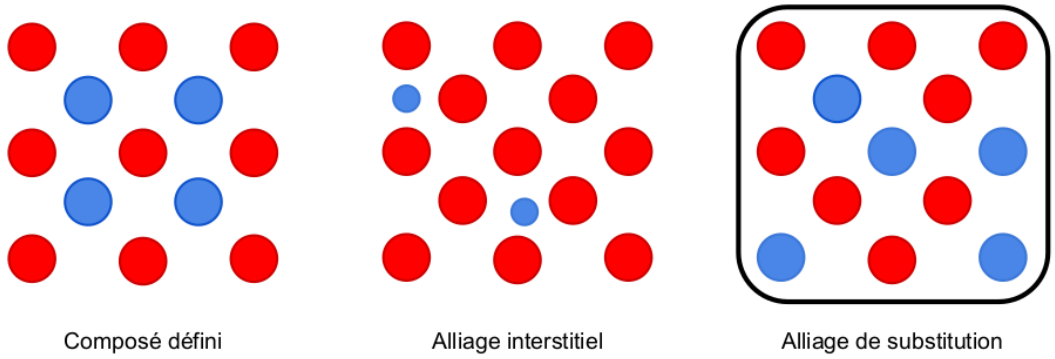


FIGURE 1.5 – Illustration de différents types d'alliage. Les alliages étudiés dans le cadre de ce travail correspondent à des alliages de subsitution, où les atomes sont placés de façon désordonnée sur le réseau.

1.3.1 La difficulté à simuler des alliages

La brisure de symétrie induite par le désordre d'un alliage rend impossible l'utilisation du théorème de Bloch. Ainsi, en théorie, la description d'un cristal nécessiterait la prise en compte de la totalité du système, de taille infinie. Cela est bien sûr impossible, et on étudie ces alliages en considérant des systèmes de tailles réduites.

Néanmoins, même pour un système de taille raisonnable, la difficulté reste importante. Pour illustrer cette difficulté, imaginons un réseau possédant 100 sites, que l'on peut occuper par une espèce A ou B. On souhaite étudier les propriétés du système pour une contrentation de 50% de A et 50% de B pour une température T. En oubliant les déplacements des atomes autour des positions d'équilibres du réseau, une quantité moyenne s'effectue en faisant une somme pondérée par un poids de Boltzmann sur les différentes façon de distribuer les éléments.

$$\langle \mathrm{O} \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{\alpha} e^{-\beta \mathrm{E}(\boldsymbol{\sigma}^{\alpha})} \mathrm{O}(\boldsymbol{\sigma}) \tag{1.53}$$

où le vecteur $\boldsymbol{\sigma}$ désigne une distribution des éléments sur le réseau, et la fonction de partition se calcule comme $\mathcal{Z} = \sum_\alpha e^{-\beta E(\boldsymbol{\sigma}^\alpha)}$. Pour notre système il y a $\binom{50}{100} > 10^{29}$ façons de distribuer les atomes sur le réseau, et il serait nécessaire de réaliser ces calculs sur des supercellules pour calculer la moyenne. Et cela, sans prendre en compte les vibrations à l'aide de MD!

1.3.2 L'Approximation du Cristal Virtuel (VCA)

L'Approximation du Cristal Virtuel (VCA) est l'approximation la plus simple à laquelle on peut penser pour un alliage de substitution. En effet, celle-ci consiste à simplement considérer que le système désordonné correspond à la moyenne de ses constituants, pondérée par leur concentration. Cette approximation est illustrée schématiquement sur la figure 1.6. Formellement, cela revient à faire

$$O_{A_cB_{1-c}} = cO_A + (1-c)O_B \tag{1.54}$$

où $c \in [0,1]$ est la concentration de l'élément A. Cette moyenne permet notamment de restaurer (artificiellement) les symétries du système, ce qui simplifie grandement les calculs.

Cependant, du fait de sa simplicité, cette approximation n'est pas très efficace, et n'est pas capable de décrire la complexité des interactions que l'on peut retrouver dans un alliage. Elle peut néanmoins servir de point de départ pour des méthodes plus complexes et efficaces.

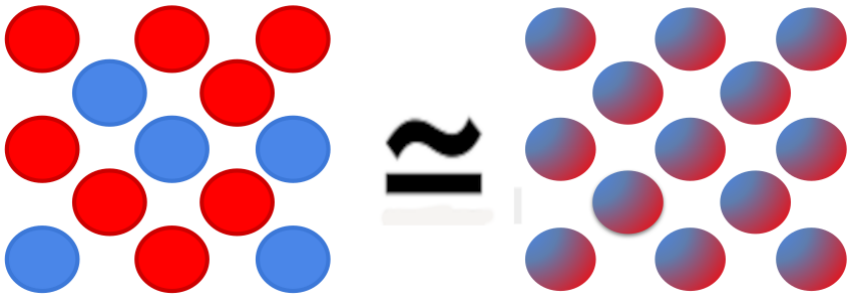


FIGURE 1.6 – Représentation schématique de l'approximation du cristal virtuel.

1.3.3 Strutures Spéciales Quasi-aléatoires (Special Quasirandom Structure) (SQS)

La méthode des Strutures Spéciales Quasi-aléatoires (Special Quasirandom Structure) (SQS)[47, 48] se base sur une idée simple : approximer la moyenne d'une observable sur les configurations par l'observable sur la configuration moyenne. Mathématiquement, cela revient à faire

$$\langle O(\boldsymbol{\sigma})\rangle \approx O(\langle \boldsymbol{\sigma}\rangle) \tag{1.55}$$

Pour appliquer cette idée, il faut cependant pouvoir construire une supercellule de configuration moyenne. Or, construire cette configuration moyenne nécessiterait en principe de calculer la moyenne à partir de l'eq.(1.53). À la place, la méthode SQS considère le système comme un système totalement aléatoire, c'est-à-dire sans cluster plus probable qu'un autre. Il faut donc pouvoir construire une supercellule de configuration $\boldsymbol{\sigma}^{\text{sqs}}$ pour laquelle les différents clusters $\sigma^{(n)}$ sont présents avec les même corrélations que pour un système complètement aléatoire. L'avantage de cette méthode est qu'elle ne nécessite pas de calcul d'énergie potentielle pour la construction de la supercellule.

En effet, la construction d'une SQS passe par une simulation Monte-Carlo dans l'espace des configurations. En pratique, on commence par sélectionner les clusters que l'on considérera (ordre n et rayon de coupure) ainsi que la concentration voulue. Ensuite, à partir d'une configuration aléatoire, on change les éléments de deux sites i et j. Si la nouvelle configuration a des corrélations de cluster plus proches de l'alliage aléatoire, alors cette configuration est acceptée, sinon elle est refusée. Des algorithmes plus complexes et efficaces sont aussi utilisables, telle que du recuit simulé. Pour un système de taille réduite, il est aussi possible d'énumérer toutes les supercellules possibles, afin de choisir celle possédant le meilleur score.

Une fois la SQS construite, on peut faire des simulations sur cette supercellule comme pour n'importe quelle supercellule, les propriétés de l'alliage se calculant comme

$$\langle \mathrm{O} \rangle = \mathrm{O}(\boldsymbol{\sigma}^{\text{sqs}}) \tag{1.56}$$

L'avantage de la méthode SQS est qu'elle permet de faire de la MD sur la supercellule ainsi construite, ce qui rend possible la prise en compte des effets de la température ionique. Néanmoins, l'approximation du système totalement aléatoire n'est pas trivial et nécessite d'être justifiée. En effet, certains clusters peuvent être plus probables que d'autres, ce qui peut donner lieu à des effets sur les propriétés physiques et thermodynamiques. On notera cependant que plus la température ionique est élevée, plus cette approximation est réaliste.

1.3.4 Propriétés thermodynamiques

Énergie libre d'un alliage

Pour un alliage binaire, c'est-à-dire de la forme $\mathrm{A}_c\mathrm{B}_{1-c}$, on peut partager les propriétés thermodynamiques du réseau nucléaire en une contribution configurationelle $\mathcal{F}_{\text{conf}}$ et une contribution vibrationelle $\mathcal{F}_{\text{vib}}$

$$\mathcal{F}_{\text{tot}} = \mathcal{F}_{\text{conf}} + \mathcal{F}_{\text{vib}} + \mathcal{F}_{\text{el}} \tag{1.57}$$

Pour la contribution vibrationelle, celle-ci peut se calculer en utilisant les méthodes issues de la section précédente ou à partir de l'approximation harmonique du chapitre suivant. La contribution configurationelle, qui évalue la contribution du désordre, peut se décomposer en deux selon la formule $\mathcal{F}_{\text{conf}} = \mathcal{U}_{\text{conf}} - \mathrm{T}\mathcal{S}_{\text{conf}}$ avec $\mathcal{U}_{\text{conf}}$ l'énergie interne de configuration et $\mathcal{S}_{\text{conf}}$ l'entropie de configuration.

Dans cette thèse, on se basera sur l'approximation d'un alliage complètement aléatoire, tel que présenté précédemment dans le cadre de la méthode SQS. Cette approximation permet de simplifier les deux contributions à l'énergie libre de configuration. Premièrement,

la distribution des corrélations d'occupation de sites n'évoluant pas avec la température, l'énergie interne $\mathcal{U}$ est simplement égale à l'énergie de l'état fondamental $V(\mathbf{R}_0)$ quelle que soit la température. Pour l'entropie de configuration, le problème revient à compter le nombre de façon de distribuer les atomes sur le réseau en fonction de la concentration. Ce problème se résout de façon analytique, de sorte que l'entropie de configuration se met sous la forme

$$\mathcal{S}_{\text{conf}} = -k_{\text{B}}\big((1-c)\ln(1-c) - c\ln(c)\big) \tag{1.58}$$

Un point important à noter sur la contribution entropique à l'énergie libre de configuration est que celle-ci est négative et augmente en valeur absolue avec la température. Cela signifie que dans l'approximation d'un alliage complètement aléatoire, l'énergie libre de configuration participe forcément à la stabilisation thermodynamique de l'alliage, et que cette contribution à la stabilisation augmente avec la température.

Quantité d'excès

La stabilité qui nous intéressera pour une solution solide d'un alliage binaire sera celle en comparaison de la séparation en deux phases distinctes.

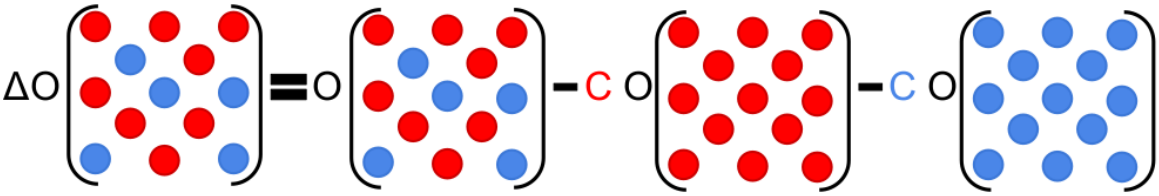


FIGURE 1.7 – Représentation schématique du calcul de quantités d'excès.

Une quantité d'excès $\Delta O_{A_cB_{1-c}}$ se calcule comme la quantité de l'alliage, moins la quantité pour les consitutants pondérée par leur concentration

$$\Delta O_{A_cB_{1-c}} = O_{A_cB_{1-c}} - cO_A - (1-c)O_B \tag{1.59}$$

1.4 Potentiels interatomiques

En traitant explicitement le problème électronique, la DFT souffre d'un scaling défavorable. Or, l'exploration de l'espace des configurations à l'aide de méthodes telles que l'AIMD nécessite de faire de nombreux calculs sur des supercellules de tailles importantes. En conséquence, l'AIMD est une méthode très coûteuse, ce qui limite les systèmes et propriétés que l'on peut étudier.

Ce problème de scaling se pose moins dans le domaine de la dynamique moleculaire classique (MD) qui utilise des potentiels interatomiques pour intégrer les équations du mouvement. Ces potentiels permettent de contourner le problème électronique en proposant une formulation de l'énergie du système en fonction des positions atomiques. Ainsi, ces potentiels peuvent être extrêmement rapides, pouvant traiter des systèmes allant jusqu'au milliard d'atomes et sur un temps de simulation de l'ordre de plusieurs ns. Cependant, cette rapidité se fait au prix de la précision des potentiels, qui, du fait de leur forme généralement simple, ne peuvent pas décrire la complexité de certaines SBO avec la même précision que la DFT.

Néanmoins, on observe depuis quelques années l'arrivée de méthodes basées sur le machine-learning permettant d'accélérer la dynamique moléculaire tout en gardant une précision proche de la DFT. Un domaine particulièrement en expansion est celui des Potentiels Interatomiques basés sur le Machine-Learning (Machine-Learning Interatomic Potential) (MLIP).

Dans cette section, nous présenterons brièvement les potentiels interatomiques, notamment le formalisme de l'EAM. Cette introduction nous servira de point de départ pour décrire le formalisme derrière les MLIP.

1.4.1 Potentiels Classiques

Les potentiels classiques se construisent sur le formalisme de l'EAM[49]. Selon ce modèle, on peut décrire l'énergie d'un système avec le concept d'énergie d'incrustation d'un atome dans un hôte, celui-ci étant décrit par la densité électronique.

L'énergie d'incrustation de l'atome i se définit par une fonctionnelle de la densité électronique de l'hôte $\rho(\mathbf{R})$

$$V_i(\mathbf{R}) = F_i\big[\rho(\mathbf{R}_i)\big] \tag{1.60}$$

où F_i est la fonctionnelle d'énergie d'incrustation de l'atome i. Ainsi, l'énergie potentielle du système se met sous la forme $V(\mathbf{R}) = \sum_i V_i(\mathbf{R})$.

En pratique, on recourt à des approximations pour la densité ainsi que pour la forme de la fonctionnelle, afin d'obtenir une forme utilisable dans les simulations. Par exemple, en utilisant l'approximation de la densité uniforme on obtient la formulation usuelle des potentiels EAM

$$V_i(\mathbf{R}) = F\Big(\sum_j p(\mathbf{R}_{ij})\Big) + \frac{1}{2}\sum_j \phi(\mathbf{R}_{ij}) \tag{1.61}$$

où $\mathbf{R}_{ij} = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$ est la distance entre les atomes i et j, $p(\mathbf{R}_{ij})$ est la contribution de l'atome j à la densité électronique et $\phi(\mathbf{R}_{ij})$ est un potentiel de paires. Cette forme, plutôt simple,

peut-être complexifiée afin de garantir une flexibilité dans la description de la SBO en incluant par exemple des fonctions à trois corps dans la description de la densité.

Ainsi, il existe une grande variété de potentiels interatomiques, plus ou moins complexes, construits en variant les formes des densités ou de la fonctionnelle F. On mentionnera, de façon non-exhaustive, les potentiels MEAM[50], Tersoff[51], ou encore Finnis-Sinclair[52]. On notera deux points importants sur les potentiels classiques. Premièrement, ceux-ci sont basés sur une décomposition de l'énergie en contribution atomique. Deuxièmement, la forme des différents composants est basée sur des arguments physiques. Comme nous le verrons dans la section suivante, les MLIP conservent le premier point mais s'affranchissent du second.

Une fois la forme du potentiel choisie, une étape importante est d'ajuster les paramètres de celui-ci, afin de permettre une description satisfaisante du système que l'on souhaite étudier.

Nous noterons deux méthodes pour effectuer cet ajustement. La première se base sur une reproduction de résultats expérimentaux. Dans cette méthode, des simulations sont effectuées avec les potentiels et les paramètres sont ajustés de façon à obtenir des résultats se rapprochant de façon acceptable des résultats expérimentaux. Du fait de la forme des potentiels, il est impossible de reproduire tous les résultats expérimentaux et un choix devra être effectué par la personne ajustant le potentiel selon les résultats souhaités. De plus, par construction, cette technique nécessite des résultats expérimentaux, ce qui empêche de construire des potentiels pour certains systèmes peu ou pas étudiés expérimentalement. Au final, ajuster un potentiel avec cette méthode est un travail de longue haleine, demandant beaucoup de savoir-faire.

La deuxième méthode que je citerai est la méthode dite de "force-matching". Avec celle-ci, les paramètres sont ajustés afin de reproduire forces, énergies et contraintes obtenues à partir de calculs *ab initio*. En pratique, ces quantités sont obtenues à partir de simulations AIMD sur une grande variété de phases afin de construire un potentiel polyvalent. Les paramètres sont ensuite déterminés en minimisant une fonction de coût basée sur les différences entre les quantités DFT et celles du potentiel. Cette technique d'ajustement, qui utilise une grande quantité de données, se retrouve dans les MLIP, comme nous le verrons dans la sous-section suivante.

1.4.2 Potentiels Interatomiques basés sur le Machine-Learning (Machine-Learning Interatomic Potential) (MLIP)

Le principal problème des potentiels classiques est leur manque de flexibilité pour décrire une SBO. S'il est possible d'obtenir des potentiels très précis pour certains systèmes, les approximations utilisées pour l'eq.(1.60) limitent la capacité de prédiction de ces modèles. L'idée derrière les MLIP est d'utiliser des méthodes de machine-learning pour décrire la SBO du système que l'on souhaite étudier. En basant la reproduction de la SBO sur des considérations plus mathématiques que physiques, une grande précision est accessible tout en gardant une vitesse d'exécution réduite comparée à la DFT, bien qu'inférieure aux potentiels classiques.

La construction d'un MLIP se basant sur l'eq.(1.60) nécessite deux ingrédients[53] : un descripteur, pour reproduire la densité ρ, et une fonctionnelle donnant la relation entre la

densité et l'énergie potentielle.

Descripteurs

Le but du descripteur est de fournir une représentation du voisinage d'un atome i

$$\rho_i(\mathbf{R}) = \sum_j \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_{ij}) \tag{1.62}$$

où la somme se fait sur les voisins de i.

En pratique, le descripteur permet cette représentation en projetant la densité d'atomes voisins de l'atome i sur un espace, que l'on appelle l'espace des descripteurs. Cette projection est représentée schématiquement sur la figure 1.8 Pour la suite, on notera descripteur la fonction $\widetilde{\mathbf{D}} : \mathbb{R}^{3N} \rightarrow \mathbb{R}^{K}$, où K est la dimension de l'espace des descripteurs. Afin d'obtenir un potentiel flexible, il est nécessaire que cet espace permette de différencier le plus finement possible deux voisinages différents. Pour cela, un descripteur est généralement construit à partir de fonctions de base radiales et angulaires, de façon similaire aux fonctions de base utilisées en chimie quantique.

Pour que cette projection soit efficace, il est important d'inclure dans $\widetilde{\mathbf{D}}$ les symétries suivantes, que l'on retrouve dans l'énergie potentielle.

- ⊛ Symétrie de permutation : L'énergie potentielle est invariante par permutation de deux atomes identiques, on doit donc retrouver $\widetilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R}_1, \ldots, \mathbf{R}_i, \ldots, \mathbf{R}_j, \ldots \mathbf{R}_N) = \widetilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R}_1, \ldots, \mathbf{R}_j, \ldots, \mathbf{R}_i, \ldots \mathbf{R}_N)$ où i et j sont des atomes identiques.
- ⊛ Symétrie de translation : En appliquant une translation $\boldsymbol{\delta}$ à la totalité du système, l'énergie potentielle reste inchangée. C'est donc une symétrie que l'on doit retrouver sous la forme $\widetilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R} + \boldsymbol{\delta}) = \widetilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R})$
- ⊛ Symétrie de rotation : De façon analogue, l'énergie potentielle est invariante à l'application d'une rotation $\mathcal{R}$ au système. Cette invariance s'écrit $\widetilde{\mathbf{D}}(\mathcal{R}\mathbf{R}) = \widetilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R})$.

La construction d'un descripteur sera illustrée par le descripteur SO(4)[54], qui est à la base du potentiel Spectral Neighbor Analysis Potential (SNAP)[55].

Le descripteur SO(4)

Le premier point, commun à la plupart des descripteurs utilisés en physique de la matière condensée, est de réécrire la densité atomique eq.(1.62) de façon à ne prendre en compte que les intéractions locales, c'est-à-dire des voisins de l'atome i[55–59]

$$\rho_i(\mathbf{R}) = \sum_j f_c(\mathbf{R}_{ij}) h_j \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_{ij}) \tag{1.63}$$

où h_j est un paramètre de poids sans dimension, qui permet de différencier les éléments atomiques. La fonction $f_c(\mathrm{R}_{ij})$ est une fonction de coupure, qui permet une transition lisse jusqu'à un rayon de coupure R_c, tout en assurant une contribution nulle au delà. Une fonction de coupure fréquemment utilisée est la fonction de coupure en cosinus

$$f_c(\mathrm{R}_{ij}) = \begin{cases} \frac{1}{2}\left(\cos\left(\frac{\pi \mathrm{R}_{ij}}{\mathrm{R}_c}\right) + 1\right) & \text{si } \mathrm{R}_{ij} \leq \mathrm{R}_c \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \tag{1.64}$$

Il faut maintenant projeter cette densité, de l'espace de la boule 3D, sur l'espace du descripteur. Une projection usuelle d'une fonction de l'espace de la boule 3D se fait en utilisant une base radiale couplée à une base d'harmoniques sphériques $Y^l_m(\theta,\phi)$. Cependant, pour le descripteur SO(4), la projection se fait en deux temps. D'abord, un point de la boule 3D de coordonnées (r,θ,ϕ) est projeté sur la 3-sphère, en coordonnées (θ_0,θ,ϕ), en définissant un angle polaire θ_0 par

$$\theta_0 = \theta_0^{\max}\frac{R_{ij}}{R_c} \tag{1.65}$$

La densité atomique sur la 3-sphère est ensuite projetée sur une base d'harmoniques hypersphériques de dimension 4, notée $C^j_{m,m'}(\theta_0,\theta,\phi)$, qui est définie pour $j = 0, \frac{1}{2}, 1, \ldots$ et $m, m' = -j, -j+1, \ldots, j-1, j$.

Ainsi, la densité atomique peut s'écrire sous la forme

$$\rho_i(\mathbf{R}) = \sum_j^{\infty}\sum_{m=-j}^{j}\sum_{m'=-j}^{j} c^j_{m,m'} C^j_{m,m'}(\theta_0,\theta,\phi) \tag{1.66}$$

où les coefficients d'expansion $c^j_{m,m'}$ sont donnés par le produit scalaire de la densité avec les fonctions de bases.

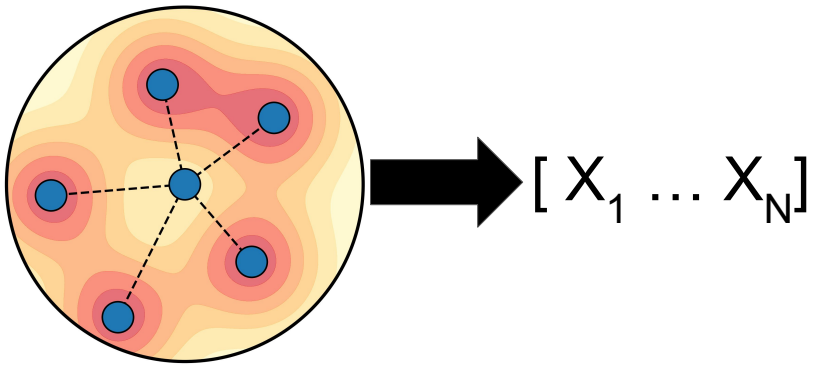


FIGURE 1.8 – Représentation schématique d'un descripteur basé sur la densité atomique, où l'environnement atomique d'un atome central est projeté sur un espace de descripteurs.

Fonctionnelle de la densité atomique

Le second ingrédient d'un MLIP est la forme de la fonctionnelle reliant la densité atomique, telle que représentée par le descripteur, et l'énergie du système. On retrouve dans la littérature trois grand types de fonctionnelles : les linéaires (ou polynômiaux) [54, 55, 60], les réseaux de neurones [56] et les méthodes à noyaux [61].

Dans ce travail, on utilisera des potentiels de formes linéaires ou polynômiales. Pour les premiers de ces potentiels, on suppose une relation linéaire entre les composantes du descripteur et l'énergie du système :

$$\widetilde{V}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R}) = \sum_k \boldsymbol{\gamma}_k \widetilde{\mathbf{D}}_k(\mathbf{R}) \tag{1.67}$$

où $\widetilde{\mathbf{D}}_k$ est la k-ième composante du descripteur, tandis que $\boldsymbol{\gamma}_k$ est le coefficient reliant cette composante à l'énergie potentielle. Afin d'augmenter la précision du potentiel, il est aussi possible de supposer que cette relation est de type polynômiale [60]. Cependant, cette supposition entraîne une importante augmentation du nombre de coefficients pour chaque nouvel ordre du polynôme, si bien que cette expansion est généralement arrêtée à l'ordre 2. Dans ce cas, l'énergie du MLIP se met sous la forme

$$\widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R}) = \sum_k \boldsymbol{\gamma}_k \widetilde{\mathbf{D}}_k(\mathbf{R}) + \frac{1}{2}\sum_k \sum_{k'} \boldsymbol{\gamma}_{kk'} \widetilde{\mathbf{D}}_k(\mathbf{R}) \widetilde{\mathbf{D}}_{k'}(\mathbf{R}) \tag{1.68}$$

Ces potentiels linéaires (ou polynômiaux) ont plusieurs avantages. Outre la facilité d'implémentation, comparée aux autres méthodes, l'ajustement de ces potentiels est relativement simple et rapide, pouvant être effectué par des méthodes d'algèbre linéaire. Plus de détails seront donnés ultérieurement sur l'ajustement de tels potentiels. On peut aussi noter que dû à la quantité réduite de coefficients à déterminer, le nombre de configurations nécessaires pour ajuster de tels potentiels est plutôt faible comparé aux autres méthodes [62]. Néanmoins, la simplicité de la relation entre descripteur et énergie rend ces potentiels moins précis que les méthodes non-linéaires (mais toujours plus précis que les potentiels classiques).

1.4.3 Construction d'un potentiel linéaire

Dans cette sous-section nous expliciterons brièvement la construction d'un MLIP linéaire.

Séléction de la base de données

Si la flexibilité des MLIP leur donne la possibilité de représenter une grande variété de SBO, ils présentent cependant une faible capacité d'extrapolation. En effet, les méthodes utilisées dans la construction de MLIP sont de nature interpolative, ce qui rend ces potentiels très dépendants de la base de données ayant servie à leur construction.

En conséquence, la construction d'une base de données est une étape cruciale de la création d'un MLIP. Dans la littérature, plusieurs types d'approches ont émergé concernant la base de données, et le choix de l'approche utilisée dépendra de l'utilisation souhaitée du MLIP.

Par exemple, si l'on souhaite construire un MLIP "global", c'est-à-dire pouvant décrire la totalité de la SBO du système étudié, une approche "brute" est d'effectuer un ensemble de AIMD pour toutes les phases (connues) du système, et cela pour plusieurs températures. Des configurations peuvent ensuite être extraites de ces AIMD pour entraîner le MLIP [55, 57, 63]. Cependant, en recourant à des simulations AIMD, cette méthode de construction de la base de données est très lourde en temps de calcul.

On peut aussi souhaiter construire un MLIP plus spécifique, se spécialisant par exemple pour la description d'une phase en particulier. Là encore, une approche "brute" peut-être utilisée, mais en restreignant cette fois les AIMD aux conditions d'intérêt.

Afin de limiter le nombre de calculs *ab initio* nécessaires à l'entraînement d'un MLIP, en comparaison des approches "brutes", des méthodes d'auto-apprentissage sont apparues

récemment dans la littérature [64, 65]. Dans ces approches, les données sont extraites de configurations générées par les versions successives du MLIP que l'on entraîne. Cela peut-être fait de manière auto-cohérente, en alternant par exemple phases d'ajustement et phases de MLMD, où l'ajustement se fait à partir de configurations issues des phases de MLMD. Toujours selon l'idée d'utiliser le MLIP pour générer les données d'entraînement, on citera les méthodes de self-learning MD, où une MLMD est lancée avec le potentiel. À chaque pas, la pertinence de la prédiction du MLIP est estimée, et si cette dernière est trop faible, un calcul DFT est lancé pour la configuration en cours. Les résultats de ce calcul sont ajoutés à la base de données, puis le MLIP est réentrainé et la MLMD se poursuit avec le nouveau potentiel.

Ajustement des paramètres

Une fois la base de données sélectionnée, il ne reste plus qu'à ajuster les paramètres du MLIP afin de la reproduire le plus fidèlement. Pour cela, on commence par définir une fonction de coût, qui permet de mesurer la différence entre les prédictions du modèle et les résultats *ab initio*.

$$\Delta = \frac{1}{\mathrm{N_{tot}}} \sum_{n}^{\mathrm{N_{tot}}} \left[\alpha_v \left(\mathrm{V}(\mathbf{R}_n) - \widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R}_n) \right)^2 + \alpha_f \sum_{i=1}^{3\mathrm{N_{at}}} \left(\mathbf{F}_i(\mathbf{R}_n) - \widetilde{\mathbf{F}}_i(\mathbf{R}_n) \right)^2 + \alpha_s \sum_{i=1}^{6} \left(\sigma_i(\mathbf{R}_n) - \widetilde{\sigma}_i(\mathbf{R}_n) \right)^2 \right] \tag{1.69}$$

où $\mathrm{N_{tot}}$ est le nombre de configurations dans la base de données, α_v, α_f et α_s sont des paramètres ≥ 0 permettant de réguler l'importance respective de l'énergie, des forces et des contraintes dans l'ajustement.

L'ajustement des paramètres se fait ainsi par minimisation de l'eq.(1.69)

$$\boldsymbol{\gamma} = \arg\min_{\boldsymbol{\gamma}} [\Delta] \tag{1.70}$$

Un avantage des MLIP polynômiaux est que la minimisation de cette fonction de coût peut se faire de manière exacte à l'aide d'un ajustement par moindres carrés. Pour le montrer, il est plus pratique de commencer par réécrire le problème sous forme matricielle. On définit le vecteur $\mathbf{Y}$ de taille $(7+3\mathrm{N_{at}})\mathrm{N_{tot}}$, comprenant les résultats du potentiel que l'on souhaite reproduire

$$\mathbf{Y} = \begin{bmatrix} \mathrm{V}(\mathbf{R}_1) & \mathbf{F}(\mathbf{R}_1) & \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{R}_1) & \dots & \mathrm{V}(\mathbf{R}_{\mathrm{N_{tot}}}) & \mathbf{F}(\mathbf{R}_{\mathrm{N_{tot}}}) & \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{R}_{\mathrm{N_{tot}}}) \end{bmatrix}^{\mathrm{T}} \tag{1.71}$$

où, pour simplifier la notation, on a noté $\mathbf{F}(\mathbf{R}_1)$ les $3\mathrm{N_{at}}$ forces de la configuration 1 et $\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{R}_1)$ les 6 contraintes de la configuration 1 en notation de Voigt.

On construit également la matrice de variable explicative $\mathbf{X}$, de taille $((7+3\mathrm{N_{at}})\mathrm{N_{tot}}) \times \mathrm{K}$,

où K est la dimension de l'espace des descripteurs

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} \widetilde{\mathbf{D}}_1(\mathbf{R}_1) & \dots & \widetilde{\mathbf{D}}_\mathrm{K}(\mathbf{R}_1) \\ -\frac{\partial \widetilde{\mathbf{D}}_1(\mathbf{R}_1)}{\partial \mathbf{R}_1} & \cdots & -\frac{\partial \widetilde{\mathbf{D}}_\mathrm{K}(\mathbf{R}_1)}{\partial \mathbf{R}_1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial \widetilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R}_1)}{\partial \eta_1} & \cdots & \frac{\partial \widetilde{\mathbf{D}}_\mathrm{K}(\mathbf{R}_1)}{\partial \eta_1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \widetilde{\mathbf{D}}_1(\mathbf{R}_{\mathrm{N_{tot}}}) & \dots & \widetilde{\mathbf{D}}_\mathrm{K}(\mathbf{R}_{\mathrm{N_{tot}}}) \\ \frac{\partial \widetilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R}_{\mathrm{N_{tot}}})}{\partial \eta_1} & \cdots & \frac{\partial \widetilde{\mathbf{D}}_\mathrm{K}(\mathbf{R}_{\mathrm{N_{tot}}})}{\partial \eta_1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial \widetilde{\mathbf{D}}_1(\mathbf{R}_{\mathrm{N_{tot}}})}{\partial \eta_1} & \cdots & \frac{\partial \widetilde{\mathbf{D}}_\mathrm{K}(\mathbf{R}_{\mathrm{N_{tot}}})}{\partial \eta_1} \end{bmatrix} \tag{1.72}$$

et une matrice de poids $\mathbf{W}$, de taille $((7+3\mathrm{N_{at}})\mathrm{N_{tot}}) \times ((7+3\mathrm{N_{at}})\mathrm{N_{tot}})$, qui inclut les variables de régularisation de l'ajustement. Cette matrice est diagonale, et ses éléments diagonaux $\mathbf{W}_{\mathrm{diag}}$ sont donnés par

$$\mathbf{W}_{\mathrm{diag}} = \begin{bmatrix} \alpha_\mathrm{V} & \alpha_f & \dots & \alpha_s & \dots & \alpha_\mathrm{V} & \alpha_f & \dots & \alpha_s \end{bmatrix} \tag{1.73}$$

où les éléments α_f sont répétés $3\mathrm{N_{at}}$ fois, et les éléments α_s 6 fois (pour les 6 contraintes en notation de Voigt).

Avec ces notations, la fonction de coût s'écrit

$$\Delta = \frac{1}{\mathrm{N_{tot}}} \left\| \mathbf{W}^{\frac{1}{2}} \left(\mathbf{Y} - \mathbf{X}\boldsymbol{\gamma} \right) \right\|^2 \tag{1.74}$$

Le minimum de Δ est atteint lorsque son gradient par rapport aux paramètres $\boldsymbol{\gamma}$ s'annule : $\frac{\partial \Delta}{\partial \boldsymbol{\gamma}} = 0$. On peut aisément montrer que ce minimum est atteint pour le vecteur de paramètres $\boldsymbol{\gamma}^{\mathrm{LS}}$

$$\boldsymbol{\gamma}^{\mathrm{LS}} = \left(\mathbf{X}^\mathrm{T} \mathbf{W} \mathbf{X} \right)^{-1} \left(\mathbf{X}^\mathrm{T} \mathbf{W} \mathbf{Y} \right) \tag{1.75}$$

En pratique, pour des raisons de stabilité numérique, l'inversion de matrice est résolue par décomposition en valeurs singulières. Dans le cadre de cette thèse, l'ajustement par moindres carrés est effectué à l'aide du package python Numpy, en utilisant la fonction numpy.linalg.lstsq().

Un problème pouvant survenir lors de l'ajustement d'un potentiel est le surapprentissage. Ce problème peut apparaître lorsque le nombre de données servant à l'ajustement est inférieur ou du même ordre de grandeur que le nombre de coefficients du potentiel, ou quand les données sont redondantes. En cas de surapprentissage, l'ajustement du potentiel est très bon sur les points ayant servi pour l'ajustement, mais le potentiel n'est pas capable de prédire de résultats corrects sur d'autres points. De nombreuses méthodes existent pour éviter le surapprentissage. Certaines proposent de séparer les données en plusieurs groupes, avec des groupes servant à l'ajustement et d'autres à tester l'extrapolation du potentiel. D'autres techniques consistent à modifier la méthode d'ajustement, en changeant notamment la fonction de coût Δ. On citera par exemple les méthodes de Ridge Regression, LASSO ou encore Bayesian Ridge Regression.

Dans le cadre de cette thèse, on restera cependant sur la méthode des moindres carrés, des tests ayant montré que les méthodes précédemment mentionnées n'amélioraient pas la qualité du MLIP utilisé pour notre utilisation.

Il existe deux types de paramètres pour un MLIP : les paramètres $\boldsymbol{\gamma}$, qui relient directement les descripteurs à l'énergie et les hyperparamètres, qui contrôlent la forme du descripteur. Pour le potentiel SNAP utilisé ici, on fixera la plupart des hyperparamètres à l'avance. C'est le cas par exemple des paramètres $j_{\max}$ et $\theta_0^{\max}$. En revanche, l'hyperparamètre r_{cut}, qui régit la taille de la sphère d'interaction autour d'un atome, est très dépendant du système étudié. Il est donc nécessaire d'apporter une attention particulière à cet hyperparamètre.

Pour déterminer le rayon de coupure r_{cut}, on utilisera une méthode de recherche sur grille. Pour une base de données, on ajustera plusieurs MLIP selon une grille de r_{cut}. Le rayon de coupure choisi sera celui qui minimisera la fonction de coût Δ_{hyp}

$$\Delta_{\text{hyp}} = \sqrt{\sum_n (\mathrm{Y}_n - \widetilde{\mathrm{Y}}_n)^2} \tag{1.76}$$

où Y_n est une donnée de la DFT, tandis que $\widetilde{\mathrm{Y}}_n$ est la prédiction du modèle pour cette donnée. Pour certains systèmes, cette méthode résulte dans du surapprentissage, en sélectionnant des rayons de coupure très faibles. Dans ces cas, le MLIP ainsi créé sera fortement instable et *de facto* inutilisable. Pour éviter le surapprentissage, on ajoute un terme de régularisation $\alpha_r \sum_k \gamma_k^2$ à la fonction de coût Δ_{hyp}, avec $\alpha_r \geq 0$

$$\Delta_{\text{hyp}}^{\text{reg}} = \sqrt{\sum_n (\mathrm{Y}_n - \widetilde{\mathrm{Y}}_n)^2} + \alpha_r \sum_k \gamma_k^2 \tag{1.77}$$

Ce terme de régularisation pénalisera la présence de paramètres γ_k de haute valeur absolue, ce qui est généralement un signe de surapprentissage. Cette régularisation est illustrée en fig.1.9 sur un exemple de l'ajustement d'un MLIP sur un potentiel de silicium Tersoff.

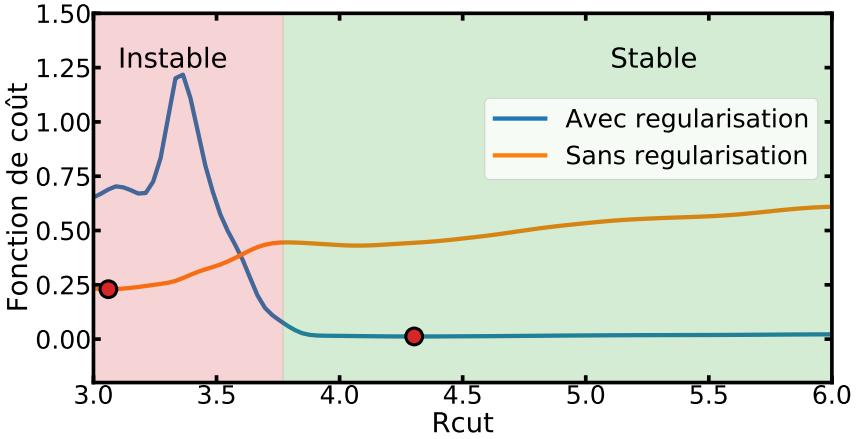


FIGURE 1.9 – Effet de la régularisation sur la fonction de coût en fonction du rayon de coupure. La courbe orange est la fonction de coût sans régularisation, tandis que la courbe bleue est la fonction de coût avec régularisation. Pour chacune des courbes, le point rouge correspond au rayon de coupure minimisant la fonction de coût. La zone rouge "instable" correspond aux rayons de coupures pour lesquels le MLIP donne des MLMD qui "explosent".

Chapitre 2

Propriétés vibrationelles

Sommaire

2.1 L'approximation harmonique 44
2.1.1 Approximation de la Surface de Born-Oppenheimer 45
2.1.2 Équations du mouvement d'un solide harmonique 45
2.1.3 Quantification 47
2.1.4 Calcul *ab initio* des IFC 47
2.2 Calculs de propriétés dans le cadre de l'approximation harmonique . . . 48
2.2.1 Propriétés thermodynamiques 49
2.2.2 Propriétés élastiques 50
2.2.3 Instabilité dynamiques 51
2.3 Échecs de l'approximation harmonique 51
2.4 Théorie des perturbations et conductivité thermique 53
2.4.1 Self-énergie et temps de vie 54
2.4.2 Conductivité thermique 55
2.5 L'approximation harmonique auto-cohérente 55
2.5.1 Formalisme 56
2.5.2 Implémentations modernes 57
2.5.3 Interprétation et limitations du SCHA 59
2.6 TDEP : Le potentiel effectif dépendant de la température 59
2.6.1 Extraction des IFC effectives 60
2.6.2 Calculs de propriétés avec TDEP 61
2.6.3 TDEP adapté aux alliages 61
Extraction des IFC 62
Dépliement du spectre de phonons 62

L'étude des effets de la température sur un matériau nécessite de prendre en compte les vibrations atomiques. Dans le chapitre précédent, nous avons vu des méthodes permettant de calculer les propriétés thermodynamiques, telles que l'énergie-libre, avec une précision arbitraire. Cependant ces méthodes demandent généralement un coût en temps de calcul extrêmement important et ne permettent pas, *a priori*, de déterminer les mécanismes influençant les résultats obtenus. L'arrangement ordonné des atomes d'un solide en un réseau et les vibrations de ces derniers autour des sites de ce réseau permettent en revanche de construire un formalisme donnant facilement accès aux quantités thermodynamiques importantes. En effet, l'approximation harmonique, dérivée par Max Born dans les années 30 et appliquée avec succès sur une grande quantité de matériaux depuis, permet d'étudier les effets de la température sur les solides. Néanmoins, les approximations au fondement de ce formalisme peuvent parfois montrer leurs limites et de nombreux travaux ont porté sur un moyen de garder la simplicité de l'approche tout en étendant sa capacité de prédiction.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons aux applications *ab initio* modernes des méthodes liées à l'approximation harmonique. Dans un premier temps, le formalisme sera introduit et les quantités thermodynamiques que l'on peut calculer avec la méthode seront présentées. Nous verrons ensuite les limites de cette approche en présentant notamment le concept d'anharmonicité. Les sections suivantes du chapitres s'intéresseront aux méthodes permettant d'inclure cette anharmonicité dans la description des vibrations des atomes d'un solide. Nous verrons ainsi la théorie des perturbations appliquée au problème des solides, avant de présenter l'Approximation Harmonique Auto-Cohérente (SCHA), une méthode non-perturbative. La fin de ce chapitre introduira le Potentiel Effectif Dépendant de la Température (Temperature Dependent Effective Potential) (TDEP), une méthode permettant d'étudier les solides fortement anharmonique à l'aide d'AIMD.

2.1 L'approximation harmonique

2.1.1 Approximation de la Surface de Born-Oppenheimer

Afin de pouvoir étudier les excitations du réseau cristallin, il faut pouvoir déterminer la forme de la SBO correspondante. Dans un cristal, les atomes vibrent autour de positions d'équilibre $\mathbf{R}_0$, et il est donc naturel d'exprimer les positions atomiques en fonction des déplacements $\mathbf{u}$

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_0 + \mathbf{u} \tag{2.1}$$

Avec ces notations, on peut exprimer le potentiel en faisant une expansion de Taylor autour des positions d'équilibre, où l'odre 1 est nul

$$\begin{aligned} \mathrm{V}(\mathbf{R}) = \mathrm{V}(\mathbf{R}_0) + \frac{1}{2}\sum \overset{(2)}{\Phi}{}^{\alpha,\beta}_{i,j}\mathbf{u}_i^\alpha \mathbf{u}_j^\beta + \frac{1}{3!}\sum \overset{(3)}{\Phi}{}^{\alpha,\beta,\gamma}_{i,j,k}\mathbf{u}_i^\alpha \mathbf{u}_j^\beta \mathbf{u}_k^\gamma \\ + \frac{1}{4!}\sum \overset{(4)}{\Phi}{}^{\alpha,\beta,\gamma,\delta}_{i,j,k,l}\mathbf{u}_i^\alpha \mathbf{u}_j^\beta \mathbf{u}_k^\gamma \mathbf{u}_l^\delta + \dots \end{aligned} \tag{2.2}$$

où les exposants $\alpha, \beta, \dots$ indiquent une direction de l'espace. Les Constantes de Forces Interatomiques (IFC) $\overset{(n)}{\mathbf{\Phi}}$ sont définies comme les dérivées n-ièmes du potentiel en fonction des déplacements

$$\overset{(n)}{\Phi}{}^{\alpha,\dots,\beta}_{i,\dots,j} = \frac{\partial^n \mathrm{V}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{u}_i^\alpha \dots \mathbf{u}_j^\beta}\bigg|_{\mathbf{u}=0} \tag{2.3}$$

Du fait des symétries du réseau et des invariances du Hamiltonien, les IFC suivent un certain nombre de relations, qui sont données dans l'appendice A.1.

En faisant l'approximation que l'amplitude des déplacements atomiques est faible comparée aux distances interatomiques, l'expansion de Taylor (2.2) peut être arrêtée à l'ordre 2. Cela correspond à l'approximation harmonique, dont le Hamiltonien s'écrit

$$\mathrm{H} = \frac{1}{2}\sum_i \frac{\mathbf{P}_i^2}{\mathrm{M}_i} + \mathrm{V}_0 + \frac{1}{2}\sum_{i,j,\alpha,\beta} \Phi^{\alpha,\beta}_{i,j}\mathbf{u}_{i,\alpha}\mathbf{u}_{j,\beta} \tag{2.4}$$

L'approximation harmonique permet d'obtenir une théorie de la dynamique atomique possédant des solutions analytiques, tout en posant un cadre pour l'inclusion des effets provenant des ordres supérieurs de l'expansion de Taylor, appelés effets anharmoniques.

2.1.2 Équations du mouvement d'un solide harmonique

À partir de l'approximation harmonique, et en se plaçant dans le cas classique, la seconde loi de Newton nous donne les équations du mouvement

$$\mathrm{M}_\mu \ddot{\mathbf{u}}_{l\mu}(t) = -\sum_{m,\nu} \Phi_{l\mu,m\nu}\mathbf{u}_{m,\nu}(t) \tag{2.5}$$

On se retrouve ainsi avec un système de 3N équations couplées à résoudre, où N est le nombre d'atomes dans la cellule unité. En raison de la périodicité du cristal, il est naturel de chercher des solutions sous la forme d'ondes planes, ou mode normaux

$$\mathbf{u}_i = \frac{1}{\sqrt{\mathrm{M}_i}}\sum_{\lambda,\mathbf{q}} \mathrm{A}_{\lambda,\mathbf{q}}\epsilon^{i,\alpha}_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_i - \omega_\lambda t} \tag{2.6}$$

où $A_{\lambda,\mathbf{q}}$ et $\epsilon_{\lambda,\mathbf{q}}$ sont respectivement l'amplitude et le vecteur de polarisation du mode normal λ de vecteur d'onde $\mathbf{q}$. En substituant (2.6) dans (2.5), on trouve une solution de l'équation aux valeur propres

$$\omega_{\mathbf{q}}^2 \epsilon = \mathbf{D}(\mathbf{q})\epsilon \tag{2.7}$$

avec $\mathbf{D}$ la matrice dynamique

$$\mathbf{D}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R}_j,} \frac{\Phi_{i,j}}{\sqrt{M_i M_j}} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \tag{2.8}$$

Ainsi, résoudre les équations du mouvement revient à trouver les modes normaux en diagonalisant la matrice dynamique. Cette diagonalisation est toujours assurée car la matrice dynamique est une matrice hermitienne. Les 3N vecteurs propres de $\mathbf{D}(\mathbf{q})$ peuvent être orthonormalisés de façon à avoir

$$\epsilon_\lambda(\mathbf{q})\epsilon_{\lambda'}(\mathbf{q}) = \delta_{\lambda,\lambda'} \qquad \lambda, \lambda' = 1, 2, \ldots, 3N \tag{2.9}$$

Un mode normal de vecteur d'onde $\mathbf{q}$ est donc défini par un vecteur de polarisation $\epsilon_\lambda(\mathbf{q})$ et une fréquence $\omega_\lambda(\mathbf{q})$. La relation entre les 3N fréquences $\omega_\lambda(\mathbf{q})$ et vecteurs d'ondes $\mathbf{q}$ est la relation de dispersion des modes normaux. Parmi les branches de la relation de dispersion, il y en a 3 dont les fréquences tendent vers 0 linéairement quand $\mathbf{q}$ tend vers 0. Ce sont les branches acoustiques, nommées ainsi car elles sont reponsables de la propagation du son dans le cristal. Les $3(N-1)$ branches restantes sont les branches optiques. Une dispersion possédant des branches acoustiques et optiques est représentée sur la figure 2.1, avec l'exemple du silicium.

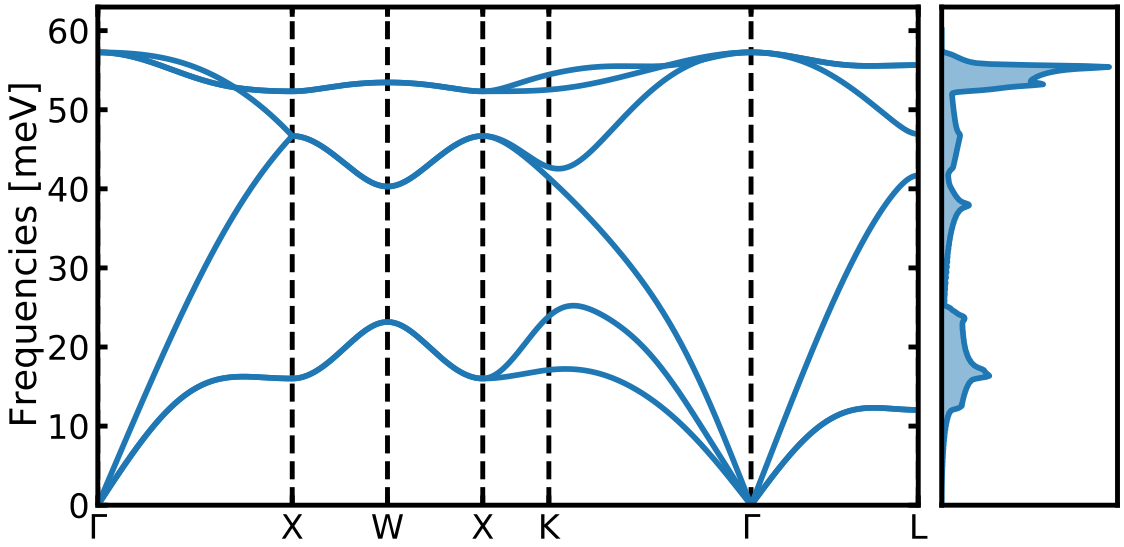


FIGURE 2.1 – (À gauche) Exemple d'une dispersion de phonon par le cas du silicium diamant. La cellule unité du système possédant deux atomes, on retrouve trois modes optiques en plus des modes acoustiques. En raison des symétries de la structure, on observe une dégénérescence de certains modes pour une partie des vecteurs d'ondes $\mathbf{q}$. (À droite) Densité d'états de phonons g(ω)

Quand $\mathbf{q}$ est selon une direction de symétrie, on peut choisir les vecteurs de polarisation de telle sorte qu'ils soient parallèles ou perpendiculaire à la direction de la propagation. Dans le premier cas, les branches correspondantes sont dites longitudinales, tandis que le deuxième cas elles correspondent aux branches transverses.

Conceptuellement, l'approximation harmonique consiste à remplacer le problème à N corps d'ions en interaction par un problème d'oscillateurs harmoniques indépendants.

2.1.3 Quantification

En utilisant le formalisme de la seconde quantification, les opérateurs de positions et de quantités de mouvement se mettent sous la forme

$$\mathbf{u}_{l,\mu} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mathrm{N}\mathrm{M}_m u}} \sum_{\lambda,\mathbf{q}} \frac{\epsilon^{l,\mu}_{\lambda,\mathbf{q}}}{\sqrt{\omega_{\lambda,\mathbf{q}}}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_l} (\hat{a}_{\lambda,\mathbf{q}} + \hat{a}^\dagger_{\lambda,\mathbf{q}}) \tag{2.10}$$

$$\mathbf{p}_{l,\mu} = \sqrt{\frac{\hbar \mathrm{M}_\mu}{2\mathrm{N}}} \sum_{\lambda,\mathbf{q}} \epsilon^{l,\mu}_{\lambda,\mathbf{q}} \sqrt{\omega_\lambda} e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_l} (\hat{a}_{\lambda,\mathbf{q}} - \hat{a}^\dagger_{\lambda,\mathbf{q}}) \tag{2.11}$$

Dans ces équations, $\hat{a}^\dagger_\lambda$ et $\hat{a}_\lambda$ sont des opérateurs de création et d'annihilation du mode normal λ, c'est-à-dire qu'une application de ces opérateurs sur la fonction d'onde du système ajoute ou enlève un mode normal.

$$\hat{a}^\dagger_{\lambda,\mathbf{q}} = \frac{1}{\sqrt{2\mathrm{N}\hbar}} \sum_{l,\mu} \epsilon^{l,\mu}_{\lambda,\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_l} \Big(\sqrt{\mathrm{M}_\mu \omega_{\lambda,\mathbf{q}}}\, \mathbf{u}_{l,\mu} - i \frac{\mathbf{p}_{l,\mu}}{\sqrt{\mathrm{M}_\mu \omega_{\lambda,\mathbf{q}}}} \Big) \tag{2.12}$$

$$\hat{a}_{\lambda,\mathbf{q}} = \frac{1}{\sqrt{2\mathrm{N}\hbar}} \sum_{l,\mu} \epsilon^{l,\mu}_{\lambda,\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_l} \Big(\sqrt{\mathrm{M}_\mu \omega_{\lambda,\mathbf{q}}}\, \mathbf{u}_{l,\mu} + i \frac{\mathbf{p}_{l,\mu}}{\sqrt{\mathrm{M}_\mu \omega_{\lambda,\mathbf{q}}}} \Big) \tag{2.13}$$

Ces opérateurs obéissent aux relations de commutation

$$[\hat{a}^\dagger_{\lambda,\mathbf{q}}, \hat{a}^\dagger_{\lambda',\mathbf{q}'}] = [\hat{a}_{\lambda,\mathbf{q}}, \hat{a}_{\lambda',\mathbf{q}'}] = 0 \tag{2.14}$$

$$[\hat{a}^\dagger_{\lambda,\mathbf{q}}, \hat{a}_{\lambda',\mathbf{q}'}] = \delta_{\lambda\mathbf{q},\lambda'\mathbf{q}'} \tag{2.15}$$

Avec ces opérateurs, on peut mettre le Hamiltonien harmonique sous la forme

$$\mathrm{H} = \sum_{\lambda,\mathbf{q}} \hbar\omega_{\lambda,\mathbf{q}} (\hat{a}^\dagger_{\lambda,\mathbf{q}} \hat{a}_{\lambda\mathbf{q}} + \frac{1}{2}) \tag{2.16}$$

La forme du Hamiltonien (2.16) est celle d'un système de quasiparticules indépendantes, que l'on appelle des phonons. Ainsi, avec ce formalisme, le système d'ions en interaction est remplacé par un gaz de quasiparticules bosoniques indépendantes, d'énergie $\hbar\omega_{\lambda,\mathbf{q}}$. Ces quasiparticules ont une relation de dispersion qui correspond à celle des modes normaux, et on utilise la même nomenclature de phonons acoustiques/optiques et longitudinaux/transverses que pour les modes normaux. Ces quasiparticules, décrivant les excitations de basse énergie du système, sont observables expérimentalement. Parmi les méthodes permettant de mesurer expérimentalement les dispersions de phonons d'un matériau, on notera les diffusions inélastiques de neutron ou de rayon X.

2.1.4 Calcul *ab initio* des IFC

Le calcul des IFC est une étape cruciale de l'étude de la dynamique des réseaux. Dans une approche *ab initio*, on retrouve principalement deux méthodes permettant d'effectuer les dérivées de l'eq.(2.3).

La première utilise l'approche de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité Perturbée (Density Functional Perturbation Theory) (DFPT), qui permet de calculer les dérivées de l'énergie à partir de la théorie des perturbations [66]. Avec cette approche, les IFC sont calculées directement dans l'espace réciproque, ce qui permet d'avoir des interactions entre voisins arbitrairement éloignés. Le principal problème de cette méthode provient de la difficulté d'implémentation des équations, en particulier pour les IFC d'ordre supérieur à 2. En effet, en raison du théorème $2n+1$, le calcul des IFC d'ordre 3 nécessite d'obtenir les dérivées premières des fonctions d'ondes par rapport aux déplacements, tandis que les IFC d'ordre 4 demandent les dérivées secondes. Pour ces raisons, la DFPT n'est généralement utilisée que pour calculer des IFC d'ordre 2 ou 3.

Dans la deuxième approche, les dérivées de l'équation (2.3) sont obtenues par différences finies dans l'espace réel [67]. Pour cela, différentes supercellules sont créées, avec des déplacements permettant de calculer les interactions que l'on souhaite calculer. Les forces sont ensuites calculés à l'aide de la DFT, et les dérivées secondes, donc les IFC, sont extraites par différences finies. Contrairement à la DFPT, la portée des IFC calculées avec cette méthode est dépendante de la taille de la supercellule utilisée, et la convergence de cette dernière doit donc être vérifiée. Une autre limitation de cette méthode provient du nombre de calculs nécessaires pour obtenir les IFC pour les cristaux possédant beaucoup d'atomes dans la cellule unité ou pour les IFC d'ordre supérieur à 2. Néanmoins, elle reste couramment utilisée pour calculer les IFC d'ordre 3.

Enfin, on mentionnera qu'il est apparu récemment des méthodes permettant de calculer les IFC en se basant sur l'ajustement d'un modèle d'expansion de Taylor eq. (2.2) (voir section 2.6).

2.2 Calculs de propriétés dans le cadre de l'approximation harmonique

Remplacer un problème d'ions en interaction par un système de particules indépendantes présente l'avantage de disposer d'équations que l'on peut résoudre analytiquement. Dans le problème cristallin, l'effet de la température sur un cristal est de faire vibrer les ions autours de positions d'équilibre. Transposé au modèle harmonique, cela revient à avoir une population non-nulle de phonons dans le système.

Les phonons étant des bosons, la population de ces derniers suit la distribution de Bose-Einstein. Pour un phonon λ, de vecteur d'onde **q** et à une température T, cette distribution, notée $n_{\lambda,\mathbf{q}}$, se met sous la forme

$$n_{\lambda,\mathbf{q}} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_{\lambda,\mathbf{q}}} - 1} \tag{2.17}$$

Une grandeur importante pour un cristal est la Densité d'État (Density Of State) (DOS) vibrationelle $g(\omega)$. Cette quantité définit la distribution des états d'énergie ω accessibles aux phonons, et s'évalue de la façon suivante

$$g(\omega) = \frac{1}{3N}\sum_{\lambda}\int \frac{d\mathbf{q}}{\Omega_{BZ}}\delta(\omega - \omega_{\lambda,\mathbf{q}}) \tag{2.18}$$

où N est le nombre d'atomes dans la cellule unité et Ω_{BZ} est le volume de la première zone de Brillouin. La DOS est normalisée de façon à avoir

$$\int d\omega\, g(\omega) = 1 \tag{2.19}$$

Comme nous le verrons, l'importance de cette quantité provient du fait que l'ensemble des propriétés thermodynamiques dans l'approximation harmonique peuvent s'exprimer à partir de la DOS vibrationelle.

2.2.1 Propriétés thermodynamiques

Les phonons étant indépendants les uns des autres, la fonction de partition du système s'écrit comme le produit des fonctions de partition de chaque phonon

$$\begin{aligned} Z_{\lambda,\mathbf{q}} &= \frac{e^{-\beta\hbar\omega_{\lambda,\mathbf{q}}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_{\lambda,\mathbf{q}}}} \\ Z_{harm} &= \prod_{\lambda,\mathbf{q}} Z_{\lambda,\mathbf{q}} \end{aligned} \tag{2.20}$$

où $Z_{\lambda,\mathbf{q}}$ est la fonction de partition du phonons (λ, **q**), qui correspond à celle d'un oscillateur harmonique quantique. En utilisant les équations (1.25),(1.26) et (1.27), et en reformulant les sommes sur les phonons en fonction de la Densité d'État (Density Of State) (DOS) (2.18), on peut écrire pour l'énergie interne vibrationelle

$$\mathcal{U}_{harm} = 3N\frac{\hbar}{2}\int \omega \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) g(\omega) d\omega \tag{2.21}$$

pour l'entropie vibrationelle

$$\mathcal{S}_{\text{harm}} = 3\text{N}k_{\text{B}} \int \left(\beta\hbar\omega\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) - \ln\left[2\sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)\right]\right) g(\omega)\text{d}\omega \tag{2.22}$$

et pour l'énergie libre vibrationelle

$$\mathcal{F}_{\text{harm}} = 3\text{N}k_{\text{B}}\text{T} \int \ln\left[2\sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)\right]\right) g(\omega)\text{d}\omega \tag{2.23}$$

2.2.2 Propriétés élastiques

En plus des propriétés thermodynamiques, l'approximation harmonique permet aussi de calculer des grandeurs élastiques. En particulier, il est possible de calculer le tenseurs élastiques $\text{C}_{\alpha,\beta,\gamma,\delta}$, qui relie le tenseur des déformations $\epsilon_{\alpha,\beta}$ au tenseur de contraintes $\sigma_{\gamma,\delta}$

$$\sigma_{\alpha,\beta} = \sum_{\gamma,\delta} \text{C}_{\alpha,\beta,\gamma,\delta}\epsilon_{\gamma,\delta} \tag{2.24}$$

Il existe plusieurs sortes de tenseur élastique, celui qui nous intéressera ici étant le tenseur élastique isotherme, défini comme la dérivée seconde de l'énergie libre en fonction des déformations à température constante

$$\text{C}_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} = \mathcal{V}\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\eta_{\alpha,\beta}\partial\eta_{\gamma,\delta}}\Big|_{\text{T}} \tag{2.25}$$

où $\mathcal{V}$ est le volume.

Pour exprimer cette grandeur en fonction des IFC, on commence par définir la quantité $\text{A}_{\alpha,\beta,\gamma,\delta}$ par

$$\text{A}_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} = \frac{1}{2\mathcal{V}}\sum_{i,j}\Phi_{i,j}^{\alpha,\beta}d_{i,j}^{\gamma}d_{ij}^{\delta} \tag{2.26}$$

où d_{ij}^{α} est la distance entre les sites i et j du réseau selon la direction α. Les constantes élastiques peuvent alors être calculées comme

$$\text{C}_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} = \text{A}_{\alpha,\gamma,\beta,\delta} + \text{A}_{\beta,\gamma,\alpha,\delta} - \text{A}_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} \tag{2.27}$$

Le module d'élasticité isotherme B et le module de cisaillement G peuvent être finalement calculés à partir des constantes élastiques, selon la formulation de Voigt

$$\text{B} = \frac{\text{C}_{11} + \text{C}_{22} + \text{C}_{33} + 2(\text{C}_{12} + \text{C}_{13} + \text{C}_{23})}{9} \tag{2.28a}$$

$$\text{G} = \frac{\text{C}_{11} + \text{C}_{22} + \text{C}_{33} - (\text{C}_{12} + \text{C}_{13} + \text{C}_{23}) + 4(\text{C}_{44} + \text{C}_{55} + \text{C}_{66})}{15} \tag{2.28b}$$

où on a utilisé les notations de Voigt pour les constantes élastiques.

Il faut noter que les propriétés élastiques d'un matériau sont reliées à la limite des vecteurs d'ondes **q** tendant vers 0. Cela signifie que le calcul de ces grandeurs peut-être très impacté par des problèmes de taille de simulation.

2.2.3 Instabilité dynamiques

L'approximation harmonique permet de mettre en lumière l'instabilité dynamique d'un réseau. Contrairement à une instabilité thermodynamique, qui provient de la comparaison énergétique entre deux phases, l'instabilité dynamique est intrinsèque à la phase : celle-ci ne peut exister. Pour un solide, cela signifie que dans les conditions étudiées, les atomes ne peuvent pas vibrer autour des positions d'équilibre définies par la phase en question. Dans l'approximation harmonique, ces instabilités se manifestent par la présence de modes imaginaires, c'est-à-dire des modes pour lesquels $\omega_\lambda^2 < 0$. On représente usuellement de tels modes sur une dispersion de phonons par des modes négatifs, comme illustré sur l'exemple de l'uranium γ dans la figure 2.2.

On notera que le calcul de propriétés thermodynamiques d'un système pour une phase dynamiquement instable n'a pas de sens, la phase ne pouvant être atteint par un équilibre thermodynamique.

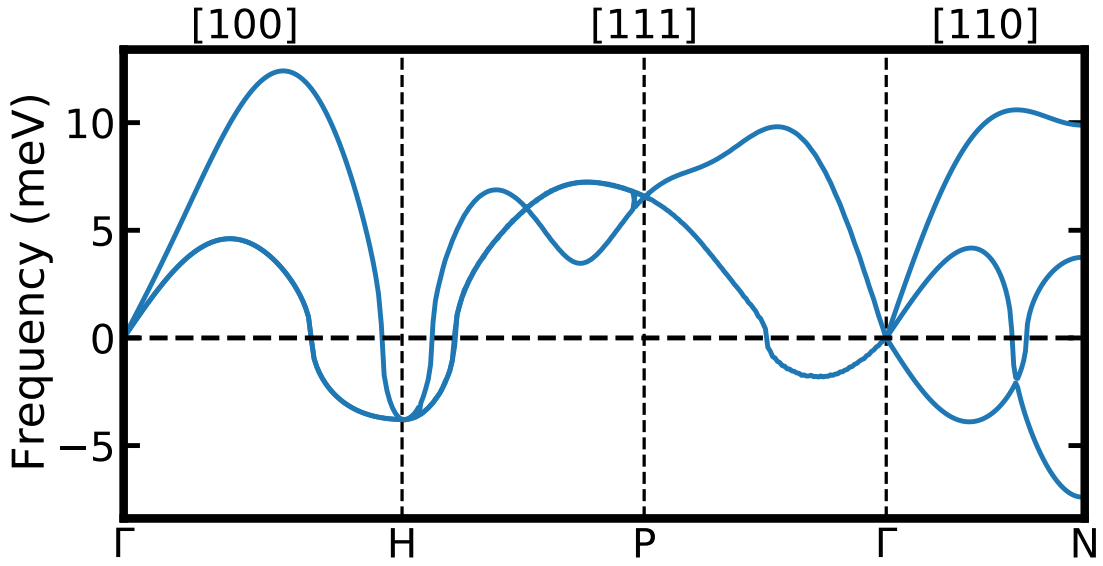


FIGURE 2.2 – Phonons de l'uranium dans sa phase γ cubique centrée. Du fait de la forte instabilité dynamique de cette phase à basse température, on observe sur ce spectre de nombreux fréquences de phonons imaginaires. Ces dernières sont représentées ici par des fréquences négatives.

2.3 Échecs de l'approximation harmonique

L'approximation harmonique est un pilier de la physique du solide en raison du succès de son application sur un nombre extrêment important de systèmes. Cependant, celle-ci reste une approximation, et possède des limitations. En effet, les phonons tels que calculés dans l'approximation harmonique sont indépendants de la température car uniquement liés aux IFC d'ordre 2. Or, on observe expérimentalement que les phonons évoluent avec la température [68]. Cette évolution se manifeste par le changement de la fréquence $\omega_{\lambda,\mathbf{k}}$, mais aussi par l'existence (et l'évolution) d'un temps de vie. Ces effets de la température sur les phonons peuvent avoir une origine intrinsèque, c'est-à-dire dus à un effet direct de la température (à volume constant), mais aussi extrinsèques, c'est-à-dire dus à l'expansion thermique [68, 69]. Formellement, cette dépendence des fréquences de phonons avec la température (à pression constante) revient à écrire [70]

$$\left.\frac{\partial\omega}{\partial T}\right|_P = \underbrace{\left.\frac{\partial\omega}{\partial T}\right|_{\mathcal{V}}}_{\text{intrinsèque}} + \underbrace{\left.\frac{\partial\omega}{\partial\mathcal{V}}\right|_T}_{\text{extrinsèque}} \left.\frac{\partial\mathcal{V}}{\partial T}\right|_P \tag{2.29}$$

où P, T, et $\mathcal{V}$ sont respectivement la pression, la température et le volume.

Pour inclure les effets extrinsèques, une approche couramment utilisée est celle de l'approximation quasi-harmonique. Dans cette approche, on utilise les effets du volume sur les phonons pour prendre en compte indirectement les effets de la température $\omega_{\lambda,\mathbf{k}} \rightarrow \omega(\mathcal{V}(T))_{\lambda,\mathbf{k}}$. Pour cela, on calcule les IFC pour plusieurs volumes, ce qui permet ensuite de déterminer les phonons en fonction du volume. Ensuite, pour une température donnée, le volume d'équilibre sera celui dont les phonons minimisent l'énergie libre, calculée à partir de l'équation (2.23). Bien que rudimentaire, cette approche a montrée son efficacité à décrire l'expansion thermique et l'évolution des phonons de nombreux systèmes. Néanmoins, en négligeant les effets intrinsèques de la température, l'approximation quasi-harmonique échoue à décrire quantitativement certains systèmes, et peut même donner des résultats qualitativement faux.

Ces échecs peuvent être compris par la nature même des approximations harmoniques et quasi-harmoniques. En effets, ces dernières sont basées sur une expansion de Taylor de la SBO tronquée à l'ordre 2. Cela signifie que par construction, une approche (quasi) harmonique est limitée aux déplacements faibles autour des positions d'équilibres. Pour des déplacements de fortes amplitudes, les termes d'ordres supérieurs à 2 dans l'expansion deviennent importants, pouvant même dans certains cas avoir une magnitude similaire à ceux inclus dans l'approximation (quasi) harmonique. Ces termes, que l'on désigne comme anharmoniques, deviennent de plus en plus importants avec la température, du fait de l'agitation thermique. Ainsi, les approximation harmoniques échouent (i) lorsqu'on se rapproche de la température de fusion [1] ou des transitions de phase solide-solide, (ii) lorsque les systèmes sont stabilisés dynamiquement par la température (par les effets anharmoniques). De plus, le formalisme harmonique ne permet pas de décrire les effets provenant des interactions phonons-phonons (temps de vie et conductivité thermique finis, la déviation de la chaleur spécifique par rapport à la loi de Dulong et Petit, etc…)

1. On notera que pour certains systèmes, l'approximation harmonique échoue même à basse température, ou a température nulle.

Étant donné que, dans le cadre de l'approximation harmonique, les phonons permettent de déterminer l'ensemble des propriétés du système, une description correcte des effets de la température nécessite d'inclure dans le Hamiltonien (2.4) les effets anharmoniques. Cependant, si l'arrêt de l'expansion de Taylor à l'ordre 2 permet d'obtenir un Hamiltonien solvable analytiquement, ce n'est plus le cas avec les termes d'ordres supérieurs. Dans la suite de chapitre, nous verrons plusieurs méthodes permettant d'inclure, au moins approximativement, les effets de l'anharmonicité sur les phonons.

2.4 Théorie des perturbations et conductivité thermique

Un premier formalisme pour inclure les effets de l'anharmonicité sur les propriétés des solides utilise la théorie des perturbations. Dans cette approche, on suppose que les termes anharmoniques apportent une contribution faible en comparaison des termes harmoniques. Les corrections apportées par les termes anharmoniques sont introduites grâce au formalisme des fonctions de Green et sont ainsi généralement arrêtées aux premiers ordres en raison de la complexité du formalisme et du coût en temps de calcul de l'application numérique de ces corrections.

On présentera ici les corrections apportées par le plus petit ordre du formalisme. Ces corrections nous permetteront ensuite d'introduire l'Équation du transport de Boltzmann (BTE), qui permet d'estimer la conductivité thermique des phonons.

2.4.1 Self-énergie et temps de vie

Dans l'approximations harmonique, le spectre des phonons se caractérise par des deltas de Dirac aux fréquences des phonons. En revanche, pour un cristal anharmonique, le spectre des phonons est décrit par des distributions ayant une largeur finie. Cet élargissement du spectre traduit le temps de vie fini des phonons du fait de l'interaction de ces derniers entre eux [71]. Celui-ci peut se calculer grâce à la partie imaginaire de la self-energy $\Gamma_\lambda(\omega)$ [71–73]

$$\Gamma_\lambda(\omega) = \frac{18\pi}{\hbar^2}\sum_{\lambda',\lambda''}|\Phi_{-\lambda,\lambda',\lambda''}|^2\left[(n_{\lambda'}+n_{\lambda''}+1)\delta(\omega-\omega_{\lambda'}-\omega_{\lambda''})+(n_{\lambda'}-n_{\lambda''})(\delta(\omega+\omega_{\lambda'}-\omega_{\lambda''})-\delta(\omega-\omega_{\lambda'}+\omega_{\lambda''}))\right] \tag{2.30}$$

où n_λ est l'occupation moyenne du phonon λ, qui se calcule grâce à la distribution de Bose-Einstein, et $\Phi_{\lambda,\lambda',\lambda''}$ est l'amplitude de la diffusion due aux interactions phonons-phonons à trois corps, qui se calcul à partir des IFC d'ordre 3

$$\begin{aligned}\Phi_{\lambda,\lambda',\lambda''} = \frac{1}{3!\sqrt{N}}\sum_{\mu,\nu,\xi}\sum_{i,j,k}\sum_{\alpha,\beta,\gamma}\varepsilon_\lambda^{\mu,i}\sqrt{\frac{\hbar}{2M_\mu\omega_\lambda}}\varepsilon_{\lambda'}^{\nu,j}\sqrt{\frac{\hbar}{2M_\nu\omega'_\lambda}}\varepsilon_{\lambda''}^{\xi,k}\sqrt{\frac{\hbar}{2M_\xi\omega_{\lambda''}}} \\ \times\overset{(3)}{\Phi}{}^{\alpha,\beta,\gamma}_{\mu i,\nu j,\xi k}e^{i(\mathbf{q}\mathbf{R}^\alpha_{\mu i}+\mathbf{q}'\mathbf{R}^\beta_{\nu j}+\mathbf{q}''\mathbf{R}^\gamma_{\xi k})}\Delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}',\mathbf{q}''}\end{aligned} \tag{2.31}$$

La largeur de bande du phonon λ, qui s'exprime comme $2\Gamma_\lambda$, permet de calculer son temps de vie τ_λ

$$\tau_\lambda = \frac{1}{2\Gamma_\lambda(\omega_\lambda)} \tag{2.32}$$

Si nous nous sommes arrêtés ici aux quantités permettant de calculer la conductivité thermique, il faut noter que la théorie des perturbations appliquées aux cristaux anharmoniques permet d'aller plus loin. En effet, il est possible de formuler des corrections pour des quantités telles que l'énergie-libre ou la chaleur spécifique. Cependant, pour certains systèmes trop anharmoniques, les corrections apportées par la théorie des perturbations ne permettent pas une amélioration satisfaisante des quantités dérivées dans ce formalisme [72, 74].

Néanmoins, ce formalisme permet d'appliquer l'équation de Boltzmann aux phonons, dans le but de calculer la contribution des phonons à la conductivité thermique.

2.4.2 Conductivité thermique

En appliquant un gradient de température ∇T dans un matériau, le flux de chaleur $\mathbf{Q}$ suit la loi de Fourier [75]

$$\mathbf{Q} = -\boldsymbol{\kappa}\nabla T \tag{2.33}$$

où $\boldsymbol{\kappa}$ est le tenseur de conductivité thermique. Cette grandeur, qui mesure la capacité d'un matériau à conduire la chaleur, est d'une importance capitale pour de nombreux domaines, et en particulier celui de l'énergie.

Dans les isolants et semi-conducteurs, le transport de chaleur se fait majoritairement par les phonons, et le flux de chaleur $\mathbf{Q}$ correspondant s'écrit [75]

$$\mathbf{Q} = \frac{1}{\mathcal{V}}\sum_{\lambda}\hbar\omega_{\lambda}\mathbf{v}_{\lambda}n_{\lambda} \tag{2.34}$$

où $\mathbf{v}_{\lambda}$ est la vitesse de groupe du phonon λ et n_{λ} est sa population, tandis que $\mathcal{V}$ est le volume d'une cellule unité. À l'équilibre, c'est-à-dire sans gradient de température, le flux de chaleur est nul et la population de phonons suit la distribution de Bose-Einstein $\overline{n}_{\lambda}$ (eq.(2.17)). À l'inverse, la population de phonons hors-équilibre doit être solution de l'BTE

$$\mathbf{v}_{\lambda}\nabla n_{\lambda} = \frac{\partial n_{\lambda}}{\partial t}\bigg|_{\text{collision}} \tag{2.35}$$

Dans cette équation, la partie de gauche correspond au terme de diffusion, tandis que la partie de droite est le terme de collision. Ce dernier inclut toutes les interactions des phonons, en particulier les interactions phonons-phonons. En supposant que le gradient thermique est faible, la fonction de distribution de phonons hors-équilibre peut se linéariser

$$n_{\lambda} = \overline{n}_{\lambda} - \mathbf{v}\tau_{\lambda}\frac{\mathrm{d}\overline{n}_{\lambda}}{\mathrm{dT}}\frac{\mathrm{dT}}{\mathrm{d}\alpha} \tag{2.36}$$

En insérant eq.(2.36) dans l'eq.(2.34), le flux de chaleur selon la direction α peut se réécrire [73, 75]

$$\mathrm{Q}_{\alpha} = \frac{1}{\mathcal{V}}\sum_{\lambda}\hbar\omega_{\lambda}\frac{\mathrm{d}\overline{n}_{\lambda}}{\mathrm{dT}}v_{\lambda}^{\alpha}v_{\lambda}^{\alpha}\tau_{\lambda}\frac{\mathrm{dT}}{\mathrm{d}\alpha} \tag{2.37}$$

En utilisant la loi de fourier eq.(2.33), la conductivité thermique phononique peut finalement se mettre sous la forme

$$\kappa_{\alpha,\beta} = \frac{1}{\mathcal{V}}\sum_{\lambda}c_{\lambda}v_{\lambda}^{\alpha}v_{\lambda}^{\beta}\tau_{\lambda} \tag{2.38}$$

où $c_{\lambda} = \hbar\omega_{\lambda}\frac{\mathrm{d}\overline{n}_{\lambda}}{\mathrm{dT}}$ est la chaleur spécifique du phonon λ dans l'approximation harmonique. Cette équation montre que la chaleur transportée par chaque phonon va dépendre de la quantité de chaleur qu'il transporte (c_{λ}), de sa vitesse ($\mathbf{v}_{\lambda}$) et de son temps de vie (τ_{λ}). Ce dernier point permet de comprendre pourquoi l'approximation harmonique ne permet pas de décrire les phénomènes de transport. En effet, dans cette approche, les phonons possèdent un temps de vie τ_{λ} infini ce qui leur permet de transporter une quantité infinie de chaleur.

2.5 L'approximation harmonique auto-cohérente

Pour pallier aux limitations de la théorie des perturbations, la théorie de l'Approximation Harmonique Auto-Cohérente (SCHA)[76–81] a été mise en place dans les années 60, afin de notamment pouvoir étudier les solides quantiques tels que l'hélium solide ou le néon. De nombreuses équipes ont indépendamment dérivées les équations de la méthode, si bien que l'on peut retrouver cette approche sous plusieurs dénominations tel que SCHA [79, 82], Self-Consistent Phonon [78, 80, 83–85] ou encore Self-Consistent Lattice Dynamics [86, 87]. Si cette approche a été développée pour l'étude des solides quantiques, elle reste néanmoins applicable à l'étude de solides anharmoniques à haute température du fait de sa construction non perturbative.

Dans cette section, nous verrons le formalisme du SCHA tel que dérivé depuis les années 60 avant de nous intéresser aux implémentations modernes dans une approche *ab initio*. Enfin, nous finirons cette section par une discussion sur l'interprétation des équations de la méthode.

2.5.1 Formalisme

Il existe plusieurs façon de dériver les équations du SCHA, utilisant par exemple le formalisme des fonctions de Green [85, 88] ou d'intégrales de chemin [83]. Ici, on se basera sur une dérivation passant par l'énergie libre. Bien évidemment, tous les formalismes aboutissent aux mêmes équations.

On commence par définir un Hamiltonien *effectif* $\widetilde{\mathrm{H}}$, muni d'un potentiel de forme harmonique $\widetilde{\mathrm{V}}(\mathbf{R})$

$$\begin{aligned} \widetilde{\mathrm{H}} &= \sum_i \frac{\mathbf{P}_i^2}{2\mathrm{M}_i} + \widetilde{\mathrm{V}}(\mathbf{R}) \\ \widetilde{\mathrm{V}}(\mathbf{R}) &= \frac{1}{2}\sum_{i,j}(\mathbf{R}_i - \boldsymbol{\mathcal{R}}_i)\boldsymbol{\Theta}(\mathbf{R}_j - \boldsymbol{\mathcal{R}}_j) \\ &= \frac{1}{2}\sum_{i,j}\mathbf{u}_i\boldsymbol{\Theta}\mathbf{u}_j \end{aligned} \tag{2.39}$$

où $\mathbf{u}$ sont les déplacements autours des positions d'équilibre $\boldsymbol{\mathcal{R}}$, et $\boldsymbol{\Theta}$ sont les IFC effectives. On utilisera le symbole $\boldsymbol{\Theta}$ pour ces dernières, plutôt que $\boldsymbol{\Phi}$ pour insister sur le côté effectif. À l'inverse des $\boldsymbol{\Phi}$, les IFC effectives $\boldsymbol{\Theta}$ ne sont plus constantes et s'ajustent, en fonction des conditions thermodynamiques considérées, pour représenter au mieux la SBO.

Dans l'approche basée sur l'énergie libre, le but du SCHA est de trouver le potentiel effectif minimisant l'énergie libre de Gibbs-Bogoliubov (1.52), qui permet de poser une borne supérieure à l'énergie-libre du vrai système (voir section 1.2.3 et appendice A.2)

$$\widetilde{\mathcal{F}} = \widetilde{\mathcal{F}}_0 + \langle \mathrm{V}(\mathbf{R}) - \widetilde{\mathrm{V}}(\mathbf{R})\rangle_{\widetilde{\mathrm{V}}} \geq \mathcal{F} \tag{2.40}$$

où $\widetilde{\mathcal{F}}_0$ est l'énergie libre associée au potentiel effectif et est calculée avec l'équation (2.23). Ici, on se concentrera sur le cas où seules les IFC effectives sont considérées comme des

paramètres variationnels, on notera cependant que les positions d'équilibre $\mathcal{R}$ peuvent aussi être ajustées lors de la minimisation de l'énergie libre de Gibbs-Bogoliubov. On cherche donc les paramètres $\mathbf{\Theta}$ tel que le gradient de $\widetilde{\mathcal{F}}$ s'annule

$$\frac{\partial \widetilde{\mathcal{F}}}{\partial \mathbf{\Theta}_{i,j}} = 0 \tag{2.41}$$

Les IFC effectives $\mathbf{\Theta}$ satisfaisant cette équation sont données par [80, 82, 89]

$$\mathbf{\Theta}_{i,j} = \left\langle \frac{\partial \mathrm{V}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_i \partial \mathbf{R}_j} \right\rangle_{\widetilde{\mathrm{V}}} \tag{2.42}$$

Le nature auto-cohérente des équations provient du fait que la moyenne $\langle \cdot \rangle_{\widetilde{\mathrm{V}}}$ se calcule selon la distribution associée au potentiel effectif munies des IFC $\mathbf{\Theta}$.

2.5.2 Implémentations modernes

Les premières applications du SCHA ont été faites sur des potentiels de paires possédant une forme analytique simple, ce qui permettait d'effectuer le cycle auto-cohérent eq.(2.42) en intégrant numériquement les moyennes. Cependant, cela n'est pas possible pour un potentiel *ab initio* comme la DFT, et plusieurs méthodes sont apparues récemment dans la littérature afin d'implémenter le cycle auto-cohérent du SCHA.

On notera d'abord la méthode de Self-Consistent Phonons de Tadano *et al*[84, 85], qui demande en premier lieu de déterminer les IFC (non-effectives) jusqu'à l'ordre 4. Une fois ces dernières obtenues, les équations auto-cohérentes sont intégrées de manière numérique directement sur les fréquences de phonons à partir des équations auto-cohérentes

$$\begin{aligned} \Omega_\lambda^2 &= \omega_\lambda^2 + 2\Omega_\lambda^2 + \mathrm{I}_\lambda \\ \mathrm{I}_\lambda &= \sum_{\lambda'} \frac{\hbar \Phi(\lambda, -\lambda, \lambda', -\lambda')}{4\Omega_\lambda \Omega_{\lambda'}} \frac{2n_{\lambda'} + 1}{2} \end{aligned} \tag{2.43}$$

où Ω_λ est la fréquence de phonon renormalisée, $\Phi(\lambda, -\lambda, \lambda', -\lambda')$ est la transformée de Fourier de l'IFC d'ordre 4, et $n_{\lambda'}$ est la distribution de Bose-Einstein pour le phonon $\Omega_{\lambda'}$. On peut noter qu'une méthode analogue a été formulée par Ravichandran et Broido [90], mais où les équations auto-cohérentes sont directement appliquées sur les IFC au lieu des fréquences de phonons. Formellement, ces équations auto-cohérentes correspondent à l'application directe du SCHA telle qu'énoncée dans la sous-section précédente mais avec un potentiel $\mathrm{V}(\mathbf{R})$ donné par une expansion de Taylor coupée à l'ordre 4.

D'autres implémentations ne nécessitent pas cette expansion de Taylor, et se basent plutôt sur un échantillonage stochastique de la SBO selon la distribution donnée par le potentiel effectif $\widetilde{\mathrm{V}}(\mathbf{R})$. On citera ainsi le Stochastic Self-Consistent Approximation (SSCHA)[82, 91, 92] et le stochastic Temperature Dependent Effective Potential (sTDEP) [93–95]. Pour la première méthode, l'énergie libre de Gibbs-Bogoliubov est minimisée par descente de gradient, tandis que pour la seconde, ce sont directement les équations auto-cohérentes (2.42) qui sont utilisées. Cependant, dans les deux cas, les moyennes sont calculées à partir d'un ensemble de configurations distribuées selon l'ensemble canonique du potentiel effectif à la température souhaitée. Pour générer ces configurations, il suffit d'appliquer des déplacements données par [93, 96]

$$\mathbf{u}_i = \frac{1}{\sqrt{\mathrm{M}_i}} \sum_\lambda \langle \mathrm{A}_\lambda \rangle \, \xi_\lambda \, \boldsymbol{\epsilon}_\lambda^i \tag{2.44}$$

où M_i est la masse de l'atome i, N_{at} est le nombre d'atomes de la supercellule pour laquelle on génère les déplacements, $\boldsymbol{\epsilon}_\lambda^i$ est le vecteur propre du phonon λ pour l'atome i et ξ est un nombre aléatoire distribué selon une loi normale. La grandeur $\langle A_\lambda \rangle$ est l'amplitude moyenne du mode λ, et se met sous la forme [93, 94, 96]

$$\begin{aligned} \langle A_\lambda \rangle &= \sqrt{\frac{\hbar(2n_\lambda + 1)}{2N_{at}\Omega_\lambda}} \\ &\approx \frac{\sqrt{2k_B T}}{\Omega_\lambda} \end{aligned} \tag{2.45}$$

où la seconde ligne correspond à la limite classique.

Pour le SSCHA, une fois l'ensemble de configurations généré, les calculs *ab initio* sont effectués sur ces configurations et la descente de gradient est initialisée, jusqu'à minimisation de l'énergie libre de Gibbs-Bogoliubov [82]. Les configurations sont pondérées à chaque pas par échantillonage préférentiel, afin de rester selon la distribution du potentiel effectif du pas courant, et de nouvelles configurations ne sont générées que si trop peu de configurations contribuent aux moyennes.

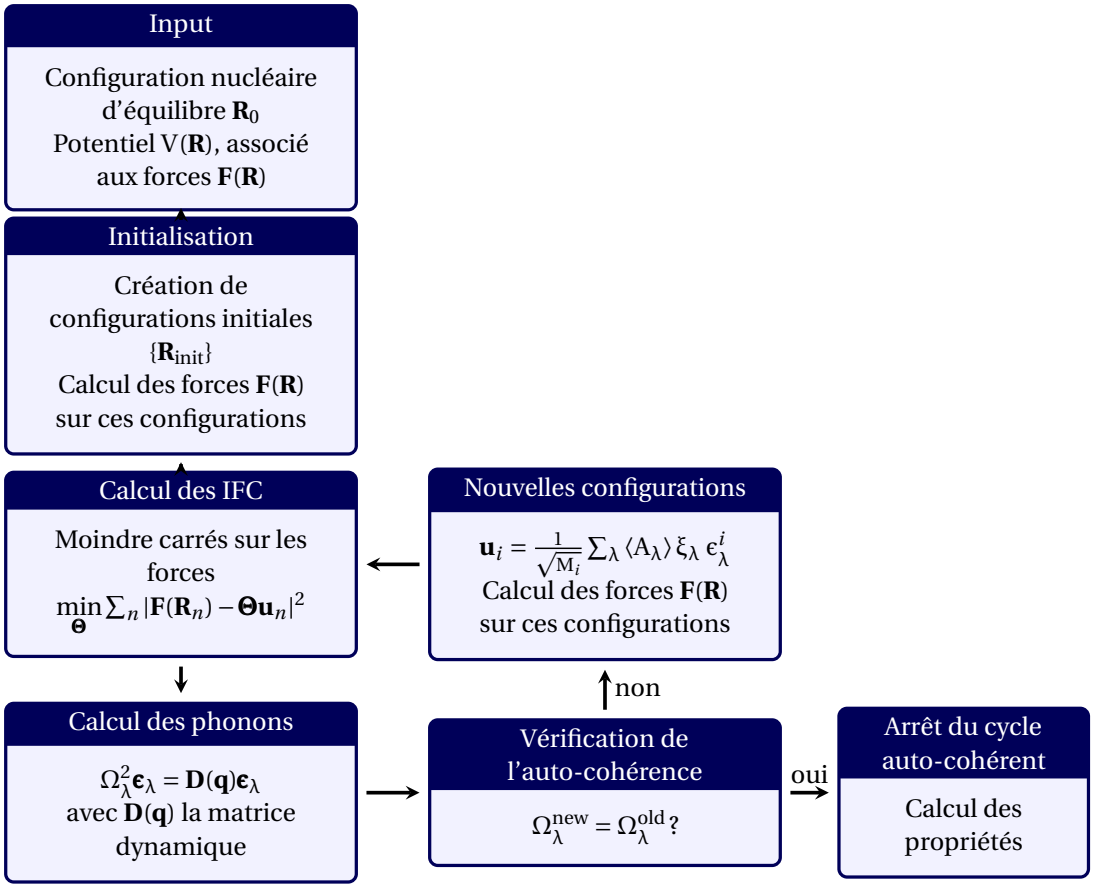


FIGURE 2.3 – Représentation schématique du cycle auto-cohérent du SCHA dans l'implémentation sTDEP

Dans le cas de sTDEP, la génération de configurations et les calculs DFT sont effectués à chaque pas, et les IFC sont calculées par une méthode de moindres carrés sur les forces [93, 94, 97, 98]. L'algorithme correspondant est illustré dans la figure 2.3. Plus de détails sur les moindres carrés utilisés dans sTDEP seront donnés dans la sous-section suivante.

2.5.3 Interprétation et limitations du SCHA

Au minimum de l'énergie-libre de Gibbs-Bogoliubov, on obtient des IFC effectives $\boldsymbol{\Theta}$, que l'on peut utiliser pour calculer les phonons du système. Cependant, il peut-être compliqué d'interpréter à première vue le sens à donner à ces phonons obtenus par SCHA.

Dans l'approximation harmonique, les phonons n'intéragissent pas. L'ajout d'anharmonicité à la description va introduire des interactions entre phonons ; interactions qui peuvent être à $n \geq 3$ corps. Ces interactions sont entièrement inclues dans le vrai potentiel $V(\mathbf{R})$, de telle sorte que le terme $\langle V(\mathbf{R}) - \widetilde{V}(\mathbf{R})\rangle_{\widetilde{V}}$ correspond à une moyenne des interactions phonons-phonons pour un potentiel harmonique $\widetilde{V}$. Le cycle auto-cohérent du SCHA consiste donc, de façon imagée, à incorporer le champ-moyen de ces interactions dans les phonons. Ainsi, les phonons obtenus par SCHA sont renormalisés par les interactions phonons-phonons, et incluent ainsi de manière explicite les effets de la température.

Cette renormalisation par les interactions entre phonons est introduite de manière explicite dans une dérivation du SCHA selon un formalisme de fonctions de Green. En effet, en utilisant les fonctions de Green, le SCHA se dérive en effectuant une boucle auto-cohérente sur une équation de Dyson[85, 88]. Cependant, cette dérivation permet également de mettre en lumière une limitation de l'approche. En effet, dans la boucle auto-cohérente de l'équation de Dyson, seuls des diagrammes d'ordres pairs sont pris en compte (c'est-à-dire des diagrammes mettant en jeu des IFC d'ordre pair). Ainsi, tous les diagrammes d'ordres impairs sont ignorés, or ceux-ci peuvent avoir une grande influence sur les phonons, en étant de magnitude similaire à ceux d'ordre pairs. Pour comprendre pourquoi seuls les diagrammes d'ordres pairs sont inclus dans la renormalisation par SCHA, on peut se rappeler que dans l'approximation harmonique, les moyennes canoniques correspondent à des moyennes gaussiennes. En conséquence, selon une propriété des moyennes gaussiennes, les termes impairs s'annulent et seuls les termes pairs contribuent au champs moyen. En ignorant ce type d'interaction, le SCHA a tendance à surestimer les fréquences de phonons d'un système. De plus, la méthode ne peut donner par construction que des fréquences de phonons réelles, et n'est donc pas capable de décrire des instabilités dynamiques à haute température.

Pour contrer ces problèmes, une version améliorée du SCHA a été mise en place, consistant à rajouter par perturbation les effets des interactions d'ordre 3 sur les phonons renormalisés [84, 85, 99]. On peut aussi mentionner qu'il a été proposé d'utiliser la hessienne de l'énergie libre de Gibbs-Bogoliubov $\frac{\partial^2 \widetilde{\mathcal{F}}}{\partial \mathbf{R}_i \partial \mathbf{R}_j}$ en tant que constante de force pour calculer les phonons [82, 91, 100]. Dans cette approche, les IFC du SCHA sont celles d'un système auxilliaire permettant seulement de calculer les moyennes. La hessienne de l'énergie-libre de Gibbs-Bogoliubov permet ainsi d'inclure des interactions d'ordre impair, et il a été montré que cela permet de décrire des instabilités dynamiques et des transitions de phases du second ordre, ce que ne peut pas faire le SCHA.

Néanmoins, ces approches restent sur une distribution harmonique des déplacements. Une possibilité d'amélioration de l'approche harmonique *effective* serait d'utiliser la distribution anharmonique des phonons, de façon à obtenir un champ-moyen tenant compte des interactions phonons-phonons.

2.6 TDEP : Le potentiel effectif dépendant de la température

Le SCHA de la section précédente permet d'inclure les effets des interactions phonons-phonons à l'aide d'une moyenne sur une distribution issue d'une approximation harmonique renormalisée. Cependant, comme nous l'avons vu, le côté harmonique, qui revient à faire des moyennes sur des gaussiennes, limite la précision de la méthode à moins d'utiliser des corrections par théorie des perturbations. Or, la totalité des interactions phonons-phonons est présente dans le potentiel V(**R**) et lors d'une simulation AIMD, toutes les interactions entre phonons sont inclues dans la dynamique. La méthode Potentiel Effectif Dépendant de la Température (Temperature Dependent Effective Potential) (TDEP)[70, 97, 98, 101], proposée par Hellman *et al*, part de ce constat pour construire des IFC renormalisées en utilisant l'AIMD et extraire des phonons prenant en compte les effets intrinsèques de la température.

2.6.1 Extraction des IFC effectives

Comme pour le SCHA, le point de départ de TDEP est le même Hamiltonien harmonique *effectif* que pour le SCHA (eq.(2.39))

$$\begin{aligned}\widetilde{\mathrm{H}} &= \mathrm{U}_0 + \sum_i \frac{\mathbf{P}_i^2}{2\mathrm{M}_i} + \widetilde{\mathrm{V}}(\mathbf{R}) \\ \widetilde{\mathrm{V}}(\mathbf{R}) &= \mathrm{U}_0 + \frac{1}{2}\sum_{i,j}(\mathbf{R}_i - \boldsymbol{\mathcal{R}}_i)\boldsymbol{\Theta}_{i,j}(\mathbf{R}_j - \boldsymbol{\mathcal{R}}_j) \\ &= \mathrm{U}_0 + \frac{1}{2}\sum_{i,j}\mathbf{u}_i\boldsymbol{\Theta}_{i,j}\mathbf{u}_j\end{aligned} \tag{2.46}$$

Le but de TDEP est de déterminer les IFC effectives $\boldsymbol{\Theta}$ en minimisant la différence entre les forces du modèle harmonique et celles du vrai système à une température donnée T. Pour cela, on commence par générer un ensemble de données au moyen de simulations AIMD. Les données nécessaires à l'application de TDEP sont constituées d'un ensemble de forces {**F**}, de déplacements {**u**} et d'énergies {V(**R**)}. On notera que, étant issues d'AIMD, celles-ci sont distribuées selon l'ensemble canonique associé au potentiel V(**R**) à la température de la simulation. Une fois ces données obtenues, les différences entre les forces issues de l'AIMD et du modèle sont minimisées par moindres carrés. Les équations permettant de calculer les IFC effectives de TDEP se mettent donc sous la forme

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\Theta} &= \min_{\boldsymbol{\Theta}} \frac{1}{\mathrm{N}_{\mathrm{tot}}}\sum_{t=1}^{\mathrm{N}_{\mathrm{tot}}} |\mathbf{F}_t - \widetilde{\mathbf{F}}_t|^2 \\ &= \min_{\boldsymbol{\Theta}} \frac{1}{\mathrm{N}_{\mathrm{tot}}}\sum_{t=1}^{\mathrm{N}_{\mathrm{tot}}} |\mathbf{F}_t - \boldsymbol{\Theta}\mathbf{u}_t|^2\end{aligned} \tag{2.47}$$

Les paramètres $\boldsymbol{\Theta}$ solutions de cette équation sont donnés par

$$\boldsymbol{\Theta} = -\left\langle \mathbf{u}^{\mathrm{T}}\mathbf{u}\right\rangle^{-1}\left\langle \mathbf{u}^{\mathrm{T}}\mathbf{F}\right\rangle \tag{2.48}$$

Comme dans le cas des MLIP du chapitre précédent, la résolution des moindres carrés se fait par décomposition en valeur singulière.

Afin de limiter la complexité du problème, les symétries du cristal (voir annexe A.1) sont appliquées sur les IFC avant l'ajustement. Ce point, particulièrement important au vu du coût en temps de calcul de l'AIMD, permet de diminuer drastiquement le nombre de paramètres à ajuster. Par exemple, pour une supercellule de $4 \times 4 \times 4$ fois la cellule conventionelle d'un système cubique centrée (Body Centered Cubic) (BCC), cette étape permet de réduire le nombre de coefficients à ajuster de près de 150000 à 11.

2.6.2 Calculs de propriétés avec TDEP

Une fois les IFC effectives obtenues, celles-ci peuvent être utilisées pour calculer un ensemble de grandeurs. Premièrement, toutes les grandeurs que l'on peut calculer dans le cadre de l'approximation harmonique (spectre de phonons, DOS vibrationelle, constantes élastiques, ...) peuvent être extraites des IFC calculées avec TDEP. Néanmoins, il faut noter qu'étant donné que les IFC effectives incluent les effets intrinsèques de la température, les grandeurs extraites dépendent elles aussi de la température. Par exemple, les phonons calculés avec TDEP sont renormalisés, avec des fréquences différentes de celles de l'approximation harmonique. Cependant, contrairement au SCHA sans correction, TDEP est capable de prédire une stabilisation dynamique avec la température, traduite par des fréquences de phonons passant de réelles à imaginaires.

Pour ce qui est de l'énergie libre, dans un papier introduisant la méthode, Hellman *et al* [98] proposent d'utiliser le terme U_0 du potentiel effectif. Pour cela, ils remarquent que TDEP possède une énergie libre proche de celle du vrai système si l'énergie du modèle est en moyenne égale à celle de l'AIMD : $\langle V(\mathbf{R})\rangle = \langle \widetilde{V}(\mathbf{R})\rangle$. Ils proposent donc de calculer le U_0 comme

$$U_0 = \left\langle V(\mathbf{R}) - \widetilde{V}(\mathbf{R}) \right\rangle \tag{2.49}$$

pour au final calculer l'énergie libre comme

$$\widetilde{\mathcal{F}}_{\text{TDEP}} = U_0 + \widetilde{\mathcal{F}}_0 \tag{2.50}$$

où $\widetilde{\mathcal{F}}_0$ est l'énergie-libre du système harmonique effectif. Bien que le terme U_0 soit désigné comme étant un terme d'énergie de l'état fondamental par les auteurs de la méthode, on peut y reconnaître le premier terme de l'expansion en cumulant de l'énergie libre de l'équation (1.46).

2.6.3 TDEP adapté aux alliages

En théorie, la méthode TDEP peut être adaptée aux alliages en utilisant le formalisme des SQS du chapitre précédent. Cependant, du fait de la brisure des symétries entraînée par le désordre des SQS, la réduction du nombre de coefficients à ajuster n'est plus applicable, et les moindres carrés doivent en principe se faire sur $(3N_{at})^2$ coefficients. De fait, atteindre la convergence des IFC pour de tels systèmes demande un nombre de configurations prohibitif en temps de calcul pour pouvoir l'appliquer dans une approche *ab initio*. Pour pallier à ce problème, une extension de TDEP, appelée Symmetry-Imposed Force Constant (SIFC)[102] a été formulée par Shulumba *et al*, afin de pouvoir étudier l'anharmonicité dans les alliages de façon non perturbative.

Extraction des IFC

Comme pour TDEP appliqué à un cristal, TDEP-SIFC commence par la réalisation d'une AIMD, avec une SQS de l'alliage que l'on souhaite étudier. Cependant, lors de l'ajustement des IFC, les symétries de la structure sous-jacente de l'alliage sont imposées sur les coefficients, en ignorant les différences de type atomique provenant de la partie désordonnée du système. Par exemple, pour un alliage A_xB_{1-x} où les atomes sont distribués sur un réseau BCC, on considérera lors de l'ajustement que les atomes A et B sont équivalents par symétrie, de sorte que le tenseur aura la même forme que pour cristal BCC monoatomique. De la même façon que pour l'application de TDEP pour un cristal, cela permet de réduire drastiquement le nombre de coefficients, et de fait le nombre de configurations nécessaires.

Une fois les IFC calculées, deux approches sont possibles pour extraire des phonons, qui seront renormalisés à la fois par la température et par le désordre. La première consiste en une application de l'approximation VCA au problème. Pour cela, comme lors de l'extraction des IFC, les symétries de la structure sous-jacente sont imposées sur la supercellule, en moyennant les atomes sur les sites désordonnés. Cela permet d'obtenir un spectre de phonons ayant les même symétries qu'un cristal parfait (non-allié) et de simplifier grandement le formalisme. Néanmoins, cette approche lisse en grande partie les effets du désordre. La deuxième approche consiste à extraire les phonons sur la supercellule utilisée pour extraire les IFC, en rétablissant les brisures de symétrie de l'alliage, ce qui permet d'inclure le désordre massique dans la description des phonons.

Dans le cadre de ces deux méthodes, il est ensuite possible d'extraire la DOS vibrationnelle, ce qui permet de calculer des propriétés thermodynamiques, telle que l'énergie libre. Néanmoins, avec la deuxième approche, la matrice dynamique n'est pas celle de la structure sous-jacente (par exemple fcc) mais celle de la supercellule utilisée pour les IFC. Il n'est donc plus possible de directement comparer les dispersions de phonons entre un cristal et un alliage avec la même structure sous-jacente, la première zone de Brillouin considérée ne possédant pas les mêmes symétries.

Dépliement du spectre de phonons

Pour remédier à ce problème, il est possible d'effectuer une étape de dépliement du spectre des phonons de l'alliage sur la première zone de Brillouin de la structure sous-jacente de l'alliage [103]. En effet, en utilisant une supercellule, on diminue la taille de la première zone de Brillouin de notre système. Cependant, la structure sous-jacente de la supercellule étant reliée à celle de la cellule unité sur laquelle on souhaite effectuer le dépliement, il est possible d'effectuer une projection des points $\mathbf{K}$ de l'espace réciproque de la supercellule vers les points $\mathbf{k}$ de l'espace réciproque de la cellule unité désirée. Néanmoins, il n'est pas assuré que les $3N_{sc}$ phonons de la supercellule se projettent parfaitement sur les $3N_{cu}$ phonons d'un cristal sans désordre. Pour cette raison, les phonons de l'alliage sont projetés sur la fonction spectrale de la cellule unité $A(\mathbf{k},\omega) = \delta(\omega - \omega_{\mathbf{k}})$. Pour cela, on commence par projeter les phonons de la supercellule sur sa fonction spectrale $A_s(\mathbf{K},\omega)$ en sommant sur les $3N_{sc}$ modes Λ de la supercellule

$$A_s(\mathbf{K},\omega) = \sum_{\Lambda} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{K},\Lambda}) \tag{2.51}$$

La fonction spectrale de la cellule unité est ensuite reconstruite en utilisant les opérateurs de projections $P^{\mathbf{k}}$ et les vecteurs propres des phonons de la supercellule $\mathbf{E}^{\mathbf{K},\Lambda}$

$$A(\mathbf{k},\omega) = \frac{1}{|\{\mathbf{k}\}|} \sum_{\mathbf{k}' \in \{\mathbf{k}\}} \sum_{\Lambda} |P^{\mathbf{k}'} \mathbf{E}^{\mathbf{K},\Lambda}|^2 \delta(\omega - \omega_{\mathbf{K},\Lambda}) \tag{2.52}$$

où l'opérateur $P^{\mathbf{k}'}$ projette les vecteurs propres des phonons de la supercellule sur le vecteur $\mathbf{k}'$ et $\{\mathbf{k}\}$ correspond à l'ensemble des vecteurs cristallographiquement équivalent à $\mathbf{k}$. Ainsi la somme sur les $\{\mathbf{k}\}$ permet d'obtenir une fonction spectrale moyennée sur les directions équivalente par symétrie, et donc de rétablir les symétries de la fonction spectrale.

La fonction spectrale $A(\mathbf{k},\omega)$ ainsi obtenue correspond à la dispersion de phonons de l'alliage, que l'on pourra comparer avec des résultats expérimentaux. Contrairement à la relation de dispersion pour un système ordonné, pour lequel les fréquences sont réparties selon des delta de Dirac, on obtient ici un élargissement des fréquences. Dans le cas où cet élargissement est suffisament faible, et où la fonction spectrale peut s'approximer par une somme de distributions Lorentziennes, l'image de quasiparticules est toujours valide. On peut alors interpréter cet élargissement comme une contribution au temps de vie pour les phonons, venant de l'interaction entre ceux-ci et le désordre.

Deuxième partie

Contributions au domaine

Chapitre 1

Dérivation formelle des équations de TDEP

Sommaire

1.1 Formalisation du potentiel dépendant de la température dans la limite classique 68

1.1.1 Dérivation variationelle de TDEP 69

Exposé du problème 69

Dérivation des solutions au problème variationnel dans le cas classique 70

1.1.2 Propriétés thermodynamiques dans l'approche TDEP classique . . 73

1.1.3 Instabilité dynamique 75

Mesure de l'anharmonicité 76

1.1.4 Conclusion 77

1.2 Le potentiel dépendant de la température dans le formalisme quantique 77

1.2.1 La formulation en intégrale de chemin de la mécanique statistique quantique 78

1.2.2 Dérivation des solutions au problème variationnel dans le cas quantique 81

1.2.3 Propriétés thermodynamiques dans le formalisme TDEP quantique 82

1.2.4 Les phonons dans le formalisme TDEP 83

Théorie de la réponse linéaire et SCHA 83

Limite statique de la fonction de Green 84

1.2.5 Conclusion 85

Du fait de son application avec succès sur une grande variété de systèmes, la méthode TDEP est devenue une méthode de référence pour étudier les systèmes fortement anharmoniques. Depuis son introduction en 2011 [97], la méthode a connu plusieurs extensions, permettant par exemple une application aux alliages, avec SIFC [102, 104], ou le calcul des propriétés liées aux temps de vie des phonons [101]. Ainsi, il existe aujourd'hui plusieurs codes implémentant cette méthode, notamment TDEP [98], Hiphive [105] et une implémentation dans le code de structure électronique Abinit [70], qui sera celle utilisée dans ce travail.

Cependant, la dérivation de la méthode est heuristique et il n'existe aucune justification quand à l'utilisation de moindres carrés pour construire un modèle harmonique effectif. Cette absence de fondement rend difficile la compréhension des résultats obtenus avec TDEP et complique la dérivation de développements ultérieurs. Pour le SCHA, la présence d'une dérivation formelle a permis par exemple de montrer que dans ce formalisme, les phonons doivent être extraits à partir d'une matrice dynamique issue de la hessienne de l'énergie-libre, et non des IFC $\boldsymbol{\Theta}$ du système effectif[91]. Du fait de la similarité entre les deux méthodes, il a été suggéré que cela s'appliquait aussi à TDEP[106], mais l'absence de formalisme cohérent associé à TDEP ne permet pas de s'assurer de la validité de cette suggestion.

Finalement, il est important d'interpréter ce à quoi correspond TDEP, afin de comprendre les avantages et limitations de la méthode. Dans ce chapitre, nous nous attellerons ainsi à la construction d'un formalisme cohérent permettant d'étudier les systèmes anharmoniques. À partir d'une approche variationnelle, nous montrerons que TDEP, tel que présenté dans le chapitre précédent, est une application directe de ce formalisme. Cette base cohérente nous permettra de formaliser le calcul de propriétés thermodynamiques avec TDEP. Le calcul des phonons dans ce formalisme sera explicité, ainsi que la possibilité de décrire des instabilités dynamiques. Ce chapitre sera divisé en deux sections, la première se consacrant au formalisme classique, tandis que la deuxième nous permettera d'introduire TDEP dans le formalisme quantique.

1.1 Formalisation du potentiel dépendant de la température dans la limite classique

1.1.1 Dérivation variationelle de TDEP

Exposé du problème

On considère un système de noyaux en interaction dans l'ensemble canonique à une température inverse $\beta = \frac{1}{k_B T}$ et muni d'un Hamiltonien

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{P}_i^2}{2M_i} + V(\mathbf{R}) \tag{1.1}$$

On supposera que les atomes vibrent autour de positions d'équilibres $\langle \mathbf{R} \rangle$ et qu'il n'y a pas de diffusion, de telle sorte que les atomes ne sortent pas de leurs volume de Wigner-Seitz.

De manière analogue à la dérivation originale, on commence par définir un Hamiltonien harmonique effectif

$$\begin{aligned} \widetilde{H} &= \sum_i \frac{\mathbf{P}^2}{2M_i} + \widetilde{V}(\mathbf{R}) \\ \widetilde{V}(\mathbf{R}) &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} \big(\mathbf{R}_i - \boldsymbol{\mathcal{R}}_i\big) \boldsymbol{\Theta}_{i,j} \big(\mathbf{R}_j - \boldsymbol{\mathcal{R}}_j\big) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} \mathbf{u}_i \boldsymbol{\Theta}_{i,j} \mathbf{u}_j \end{aligned} \tag{1.2}$$

Comme pour SCHA, cet Hamiltonien possède comme paramètres $\boldsymbol{\Theta}$, les constantes de forces effectives et $\boldsymbol{\mathcal{R}}$, les positions d'équilibres effectives. L'énergie-libre associée à cet Hamiltonien s'écrit $\widetilde{\mathcal{F}_0} = -k_B T \ln\left[\widetilde{\mathcal{Z}}\right]$ où $\widetilde{\mathcal{Z}} = \int d\mathbf{R} e^{-\beta \widetilde{V}(\mathbf{R})}$ est la fonction de partition du potentiel harmonique effectif à la température T. À l'aide des inégalités de Jensen (voir appendice A.2), on peut effectuer un encadrement de la vraie énergie libre $\mathcal{F}$ associée à H

$$\widetilde{\mathcal{F}_0} + \langle V(\mathbf{R}) - \widetilde{V}(\mathbf{R}) \rangle \leq \mathcal{F} \leq \widetilde{\mathcal{F}_0} + \langle V(\mathbf{R}) - \widetilde{V}(\mathbf{R}) \rangle_{\widetilde{V}} \tag{1.3}$$

où $\langle . \rangle_{\widetilde{V}}$ indique une moyenne prise selon l'ensemble canonique associé à $\widetilde{V}$, et $\langle . \rangle$ à V. On peut reconnaître dans le terme de droite de cette équation l'inégalité de Gibbs-Bogoliubov. Ainsi, la minimisation du terme de droite correspond au formalisme SCHA présenté dans le chapitre précédent.

Ici, on s'intéressera au terme de gauche, qui permet de poser une borne inférieure à l'énergie-libre $\mathcal{F}$. Le point important à noter sur ce terme est que la moyenne des différences d'énergie est prise selon le **vrai** ensemble thermodynamique. Pour simplifier les notations, on définira une énergie-libre de TDEP $\widetilde{\mathcal{F}}$

$$\widetilde{\mathcal{F}}(\boldsymbol{\mathcal{R}}, \boldsymbol{\Theta}) \overset{\text{def}}{=} \widetilde{\mathcal{F}_0} + \langle V(\mathbf{R}) - \widetilde{V}(\mathbf{R}) \rangle \leq \mathcal{F} \tag{1.4}$$

À l'inverse de SCHA, où l'on cherche à minimiser une fonction similaire, la meilleure approximation de $\widetilde{\mathcal{F}}$ est ici assurée par le modèle harmonique effectif maximisant $\widetilde{\mathcal{F}}(\boldsymbol{\mathcal{R}}, \boldsymbol{\Theta})$.

Pour la suite, on définira $\widetilde{\mathcal{F}}$, la meilleure approximation de l'énergie libre, ainsi que $\widetilde{\mathcal{F}}(\boldsymbol{\mathcal{R}})$, la meilleure approximation pour des positions d'équilibres données par

$$\widetilde{\mathcal{F}} = \max_{\boldsymbol{\mathcal{R}},\boldsymbol{\Theta}} \left[\widetilde{\mathcal{F}}(\boldsymbol{\mathcal{R}},\boldsymbol{\Theta})\right] \tag{1.5a}$$

$$\widetilde{\mathcal{F}}(\boldsymbol{\mathcal{R}}) = \max_{\boldsymbol{\Theta}} \left[\widetilde{\mathcal{F}}(\boldsymbol{\mathcal{R}},\boldsymbol{\Theta})\right] \tag{1.5b}$$

Étant donné que l'on cherche un extremum de l'énergie-libre, les paramètres de $\widetilde{\mathcal{F}}(\boldsymbol{\mathcal{R}},\boldsymbol{\Theta})$ s'obtiennent en annulant le gradient de cette énergie libre

$$\nabla_{\boldsymbol{\Theta}} \widetilde{\mathcal{F}}(\boldsymbol{\mathcal{R}},\boldsymbol{\Theta}) = 0 \tag{1.6a}$$

$$\nabla_{\boldsymbol{\mathcal{R}}} \widetilde{\mathcal{F}}(\boldsymbol{\mathcal{R}},\boldsymbol{\Theta}) = 0 \tag{1.6b}$$

Ces équations sont le point de départ de notre dérivation. Jusqu'à maintenant, aucune supposition n'a été faite sur un formalisme quantique ou classique. Pour la suite, et dans le but de simplifier les notations, on se placera dans la limite classique. Cependant, il est aussi possible d'appliquer un formalisme quantique, ce qui sera le sujet de la section suivante.

Dérivation des solutions au problème variationnel dans le cas classique

On commence par appliquer le gradient de $\widetilde{\mathcal{F}_0}$ par rapport à $\boldsymbol{\Theta}$

$$\begin{aligned}
\nabla_{\boldsymbol{\Theta}} \widetilde{\mathcal{F}_0} &= -\nabla_{\boldsymbol{\Theta}} k_B T \ln\left(\int d\mathbf{R} e^{-\beta \frac{1}{2}\mathbf{u}^T\boldsymbol{\Theta}\mathbf{u}}\right) \\
&= \frac{1}{2} \frac{\int d\mathbf{R} \mathbf{u}^T\mathbf{u} e^{-\beta \frac{1}{2}\mathbf{u}^T\boldsymbol{\Theta}\mathbf{u}}}{\int d\mathbf{R} e^{-\beta \frac{1}{2}\mathbf{u}^T\boldsymbol{\Theta}\mathbf{u}}} \\
&= \frac{\langle \mathbf{u}^T\mathbf{u}\rangle_{\widetilde{V}}}{2}
\end{aligned} \tag{1.7}$$

Pour le gradient de $\langle V(\mathbf{R}) - \widetilde{V}(\mathbf{R})\rangle$, on trouve

$$\begin{aligned}
\nabla_{\boldsymbol{\Theta}} \langle V(\mathbf{R}) - \widetilde{V}(\mathbf{R})\rangle &= \nabla_{\boldsymbol{\Theta}} \langle V(\mathbf{R})\rangle - \nabla_{\boldsymbol{\Theta}} \langle \frac{1}{2}\mathbf{u}^T\boldsymbol{\Theta}\mathbf{u}\rangle \\
&= -\frac{\langle \mathbf{u}^T\mathbf{u}\rangle}{2}
\end{aligned} \tag{1.8}$$

En réunissant les équations (1.6a), (1.7) et (1.8), on trouve que le potentiel qui maximise l'énergie libre variationelle est celui qui donne la même matrice de covariance des déplacements autour de $\boldsymbol{\mathcal{R}}$ que le vrai système

$$\langle \mathbf{u}^T\mathbf{u}\rangle_{\widetilde{V}} = \langle \mathbf{u}^T\mathbf{u}\rangle \tag{1.9}$$

Or, la distribution des déplacements $\mathbf{u}$ associée au potentiel effectif correspond à une gaussienne multivariée centrée, et ayant une matrice de covariance $\boldsymbol{\Sigma} = (\beta\boldsymbol{\Theta})^{-1}$. Et par définition, pour une telle distribution gaussienne, on a $\boldsymbol{\Sigma} = \langle \mathbf{u}^T\mathbf{u}\rangle_{\widetilde{V}}$. Cela nous permet de retrouver l'égalité suivante

$$\begin{aligned}
\beta\boldsymbol{\Theta} &= \frac{1}{\langle \mathbf{u}^T\mathbf{u}\rangle_{\widetilde{V}}} \\
&= \frac{1}{\langle \mathbf{u}^T\mathbf{u}\rangle}
\end{aligned} \tag{1.10}$$

où le passage de la première à la deuxième ligne utilise la relation 1.9. Nous pouvons ainsi définir les IFC effectives maximisant l'énergie libre $\widetilde{\mathcal{F}}$

$$\mathbf{\Theta} = \frac{\mathrm{k_B T}}{\langle \mathbf{u}^{\mathrm{T}} \mathbf{u} \rangle} \tag{1.11}$$

On notera que cette formulation est utilisée dans une autre méthode permettant de calculer des phonons à l'aide de simulations MD [107]. Cependant, cela ne correspond pas aux IFC telles que calculées par TDEP.

Pour faire ressortir la formulation construite sur un ajustement par moindres carrés, il faut utiliser une astuce similaire à celle utilisée pour dériver l'équipartition de l'énergie généralisée. On commence par l'égalité suivante

$$\frac{1}{\mathcal{Z}} \int_{\mathrm{WS}} \mathrm{d}\mathbf{R} e^{-\beta \mathrm{V}(\mathbf{R})} = 1 \tag{1.12}$$

où les bornes de l'intégrale (noté WS) correspondent au volume de Wigner-Seitz autour de chaque atome. Cette égalité est permise par notre supposition initiale que les atomes ne diffusent pas en dehors de leur volume de Wigner-Seitz, de sorte que la probabilité d'avoir un atome en dehors du volume de WS est 0. En effectuant ensuite une intégration par partie sur la variable R_i, on retrouve

$$\frac{1}{\mathcal{Z}} \int \mathrm{d}\left[\mathrm{R}_i e^{-\beta \mathrm{V}(\mathbf{R})}\right]_{\mathrm{R}_i^{\mathrm{min}}}^{\mathrm{R}_i^{\mathrm{max}}} d^{\mathrm{N}-1}\mathbf{R} + \frac{1}{\mathcal{Z}} \int \mathrm{d}\mathbf{R} \beta \mathrm{R}_i \frac{\partial \mathrm{V}(\mathbf{R})}{\partial \mathrm{R}_i} e^{-\beta \mathrm{V}(\mathbf{R})} = 1 \tag{1.13}$$

En utilisant notre hypothèse de départ, qui correspond à l'annulation de la probabilité d'avoir un atome en dehors du volume de WS, le premier terme s'annule, et l'on obtient donc

$$-\frac{1}{\mathcal{Z}} \int \mathrm{d}\mathbf{R} (\mathrm{R}_i - \mathcal{R}_i + \mathcal{R}_i) \mathrm{F}_i e^{-\beta \mathrm{V}(\mathbf{R})} = \mathrm{k_B T} \tag{1.14}$$

avec les forces s'appliquant sur l'atome i définies par $\mathrm{F}_i = -\frac{\partial \mathrm{V}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_i}$. Notre système étant à l'équilibre en l'absence de force extérieure, la moyenne des forces s'annule, de sorte que $\langle \mathcal{R}_i \mathbf{F} \rangle = \mathcal{R} \langle \mathbf{F} \rangle = 0$, où on a utilisé le fait que $\boldsymbol{\mathcal{R}}$ est un paramètre constant du Hamiltonien effectif pour faire sortir ce terme de la moyenne. En rappelant la définition $\mathbf{R} - \boldsymbol{\mathcal{R}} = \mathbf{u}$, cela nous permet de retrouver

$$-\langle \mathbf{u}_i \mathbf{F}_j \rangle = \mathrm{k_B T} \delta_{i,j} \tag{1.15}$$

En posant $\mathbf{I}$ la matrice identité, on obtient le résultat suivant

$$-\langle \mathbf{u}^{\mathrm{T}} \mathbf{F} \rangle = \mathrm{k_B T} \mathbf{I} \tag{1.16}$$

que l'on peut injecter dans l'équation (1.11) pour finalement obtenir les IFC effectives sous la forme

$$\mathbf{\Theta} = -\langle \mathbf{u}^{\mathrm{T}} \mathbf{u} \rangle^{-1} \langle \mathbf{u}^{\mathrm{T}} \mathbf{F} \rangle \tag{1.17}$$

On peut reconnaître dans cette équation le résultat d'une solution de moindres carrés linéaire ajustant les forces sur un modèle harmonique, c'est-à-dire l'eq.(2.48) de la première partie de cette thèse.

Pour le gradient de $\widetilde{\mathcal{F}}(\boldsymbol{\mathcal{R}},\boldsymbol{\Theta})$ par rapport aux positions d'équilibre effectives $\boldsymbol{\mathcal{R}}$, on utilise le fait que $\widetilde{\mathcal{F}_0}$ et $\mathrm{V}(\mathbf{R})$ sont indépendantes de $\boldsymbol{\mathcal{R}}$, ce qui donne

$$\begin{aligned}\nabla_{\boldsymbol{\mathcal{R}}}\widetilde{\mathcal{F}}(\boldsymbol{\mathcal{R}},\boldsymbol{\Theta}) &= \nabla_{\boldsymbol{\mathcal{R}}}\widetilde{\mathcal{F}_0} + \nabla_{\boldsymbol{\mathcal{R}}}\langle \mathrm{V}(\mathbf{R})\rangle - \nabla_{\boldsymbol{\mathcal{R}}}\langle \widetilde{\mathrm{V}}(\mathbf{R})\rangle \\ &= -\nabla_{\boldsymbol{\mathcal{R}}}\left\langle \frac{1}{2}\big(\mathbf{R}-\boldsymbol{\mathcal{R}}\big)^{\mathrm{T}}\boldsymbol{\Theta}\big(\mathbf{R}-\boldsymbol{\mathcal{R}}\big)\right\rangle \\ &= -\boldsymbol{\Theta}\,\langle \mathbf{R}-\boldsymbol{\mathcal{R}}\rangle \\ &= \langle \widetilde{\mathbf{F}}\rangle\end{aligned} \tag{1.18}$$

Ainsi, la meilleure approximation de l'énergie-libre est donnée par le système effectif où les positions effectives $\boldsymbol{\mathcal{R}}$ sont égales aux vraies valeurs moyennes des positions

$$\boldsymbol{\mathcal{R}} = \langle \mathbf{R}\rangle \tag{1.19}$$

Avant de passer à la suite de la construction du formalisme, la figure 1.1 présente une vérification numérique de l'égalité (1.16). Cette figure a été construite en effectuant une simulation de dynamique moléculaire d'une supercellule de 64 atomes de silicium diamant à 300K, avec un potentiel Tersoff modifié. Sur cette image, un pixel correspond à une entrée de la matrice $-\langle \mathbf{u}^{\mathrm{T}}\mathbf{F}\rangle$ (de taille $3\mathrm{N_{at}}\times 3\mathrm{N_{at}}$), en unité de $\mathrm{k_B}$. On remarque

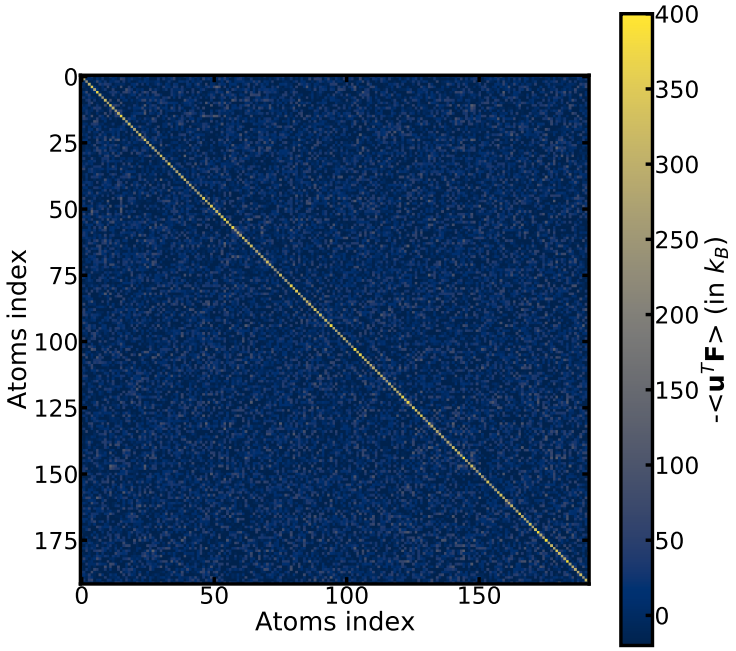


FIGURE 1.1 – Vérification numérique de l'égalité $-\langle \mathbf{u}^{\mathrm{T}}\mathbf{F}\rangle = \mathrm{k_B T}\mathbf{I}$. Chaque point de l'image correspond à une entrée de la matrice $-\langle \mathbf{u}^{\mathrm{T}}\mathbf{F}\rangle$ (de taille $3\mathrm{N_{at}}\times 3\mathrm{N_{at}}$), en unité de $\mathrm{k_B}$.

imédiatement que les termes non-diagonaux oscillent autour de 0, tandis que les termes sur la diagonale sont proches de $300\mathrm{k_B}$, vérifiant ainsi la relation 1.16. Les fluctuations autour des valeurs prédites théoriquement sont dues au manque de statistique. Cependant en faisant une moyenne sur les termes diagonaux, on obtient une valeur de $293\mathrm{k_B}$ (contre

$300k_B$ théoriquement), tandis que l'on obtient une valeur de l'ordre de $1k_B$ pour les termes non-diagonaux. Dans une application pratique de TDEP, cela montre la nécessité de l'étape d'imposition des symétries du système, afin d'améliorer, entre autre, la statistique de la moyenne $-\langle \mathbf{u}^T \mathbf{F} \rangle$.

1.1.2 Propriétés thermodynamiques dans l'approche TDEP classique

L'ensemble des grandeurs thermodynamiques d'un système peut se formuler au moyen de l'énergie libre $\mathcal{F}$. Ainsi, en construisant TDEP sur un principe variationel, il est possible d'ancrer les propriétés calculées avec la méthode sur un formalisme cohérent. Pour cela, il suffit de dériver les grandeurs thermodynamiques souhaitées à partir de $\widetilde{\mathcal{F}}$.

L'énergie interne peut s'écrire comme $\mathcal{U} = -\partial \ln\left(e^{-\beta\mathcal{F}}\right)/\partial\beta$. Appliquée au formalisme précédent, cela permet d'écrire l'énergie interne $\widetilde{\mathcal{U}}$ de TDEP comme

$$\widetilde{\mathcal{U}} = \widetilde{\mathcal{U}}_0 + \langle \mathrm{V}(\mathbf{R}) - \widetilde{\mathrm{V}}(\mathbf{R}) \rangle \tag{1.20}$$

où $\widetilde{\mathcal{U}}_0 = \left\langle \sum_i \frac{\mathbf{P}_i^2}{2\mathrm{M}_i} \right\rangle_{\widetilde{\mathrm{V}}} + \langle \widetilde{\mathrm{V}} \rangle_{\widetilde{\mathrm{V}}} = 3\mathrm{N_{at}} k_B \mathrm{T}$ est l'énergie interne du système harmonique effectif.

Par ailleurs, il est possible de montrer que dans la limite classique, l'énergie interne de TDEP est strictement égale à l'énergie libre du vrai système. En effet, en l'absence d'effets quantiques, la contribution cinétique de l'énergie interne est la même pour le vrai système et le système effectif. Cela provient de la possibilité d'intégrer analytiquement la partie cinétique de la fonction de partition, ainsi que de la distribution gaussienne des vitesses. La contribution cinétique à l'énergie interne est donc $\langle \sum_i \frac{\mathbf{P}_i^2}{2\mathrm{M}_i} \rangle_{\widetilde{\mathrm{V}}} = \langle \sum_i \frac{\mathbf{P}_i^2}{2\mathrm{M}_i} \rangle = \frac{3}{2} \mathrm{N_{at}} k_B \mathrm{T}$. De plus, en utilisant (1.7) et (1.8), on peut montrer l'égalité suivante :

$$\begin{aligned} \langle \widetilde{\mathrm{V}} \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} \boldsymbol{\Theta}_{i,j} \langle \mathbf{u}_i \mathbf{u}_j \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} \boldsymbol{\Theta}_{i,j} \langle \mathbf{u}_i \mathbf{u}_j \rangle_{\widetilde{\mathrm{V}}} \\ &= \frac{3}{2} \mathrm{N_{at}} k_B \mathrm{T} \end{aligned} \tag{1.21}$$

où le passage de la deuxième à la troisième ligne se fait en utilisant la définition de la contribution potentielle à l'énergie interne d'un système harmonique classique $\frac{1}{2} \sum_{i,j} \boldsymbol{\Theta}_{i,j} \langle \mathbf{u}_i \mathbf{u}_j \rangle_{\widetilde{\mathrm{V}}} = \frac{3}{2} \mathrm{N_{at}} k_B \mathrm{T}$. Ainsi, en utilisant le fait que l'énergie interne du vrai système se met sous la forme $\mathcal{U} = \frac{3}{2} \sum_i \left\langle \frac{\mathbf{P}_i^2}{2\mathrm{M}_i} \right\rangle + \langle \mathrm{V}(\mathbf{R}) \rangle$, on trouve

$$\begin{aligned} \widetilde{\mathcal{U}} &= \widetilde{\mathcal{U}}_0 + \langle \mathrm{V}(\mathbf{R}) - \widetilde{\mathrm{V}}(\mathbf{R}) \rangle \\ &= \sum_i \left\langle \frac{\mathbf{P}_i^2}{2\mathrm{M}_i} \right\rangle_{\widetilde{\mathrm{V}}} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle \mathbf{u}_i \boldsymbol{\Theta}_{i,j} \mathbf{u}_j \rangle_{\widetilde{\mathrm{V}}} + \langle \mathrm{V}(\mathbf{R}) - \widetilde{\mathrm{V}}(\mathbf{R}) \rangle \\ &= \sum_i \left\langle \frac{\mathbf{P}_i^2}{2\mathrm{M}_i} \right\rangle + \langle \widetilde{\mathrm{V}}(\mathbf{R}) \rangle_{\widetilde{\mathrm{V}}} + \langle \mathrm{V}(\mathbf{R}) - \widetilde{\mathrm{V}}(\mathbf{R}) \rangle \\ &= \sum_i \left\langle \frac{\mathbf{P}_i^2}{2\mathrm{M}_i} \right\rangle + \langle \widetilde{\mathrm{V}}(\mathbf{R}) \rangle + \langle \mathrm{V}(\mathbf{R}) - \widetilde{\mathrm{V}}(\mathbf{R}) \rangle \\ &= \mathcal{U} \end{aligned} \tag{1.22}$$

l'énergie interne de TDEP est donc bien égale à celle du vrai système. Étant donné que le potentiel harmonique effectif est ajusté sur le vrai potentiel, on peut s'attendre à ce que les fluctuations de $V(\mathbf{R}) - \widetilde{V}(\mathbf{R})$ soient moins importantes que celles de $V(\mathbf{R})$. Cela permet d'accélérer la convergence de l'énergie interne en utilisant $\widetilde{\mathcal{U}}$ plutôt que $\mathcal{U}$. Une illustration de cette baisse de fluctuations est présente sur la figure 1.2 sur deux exemples. Le premier, se base sur le système modérement anharmonique qu'est le silicium à 900K, décrit par un potentiel Tersoff. Le second est l'uranium dans sa phase BCC décrit par un potentiel MEAM à 1200K, qui est un système très fortement anharmonique. Dans les deux cas, la quantité $\langle V(\mathbf{R}) - \widetilde{V}(\mathbf{R})\rangle + \frac{3}{2}k_B T$ oscille autour de la moyenne $\langle V(\mathbf{R})\rangle$, mais avec des fluctuations d'amplitudes moins elevées. On notera qu'un principe similaire a déjà été utilisé dans la littérature, sous le formalisme de la Moyenne Projeté Harmoniquement [108].

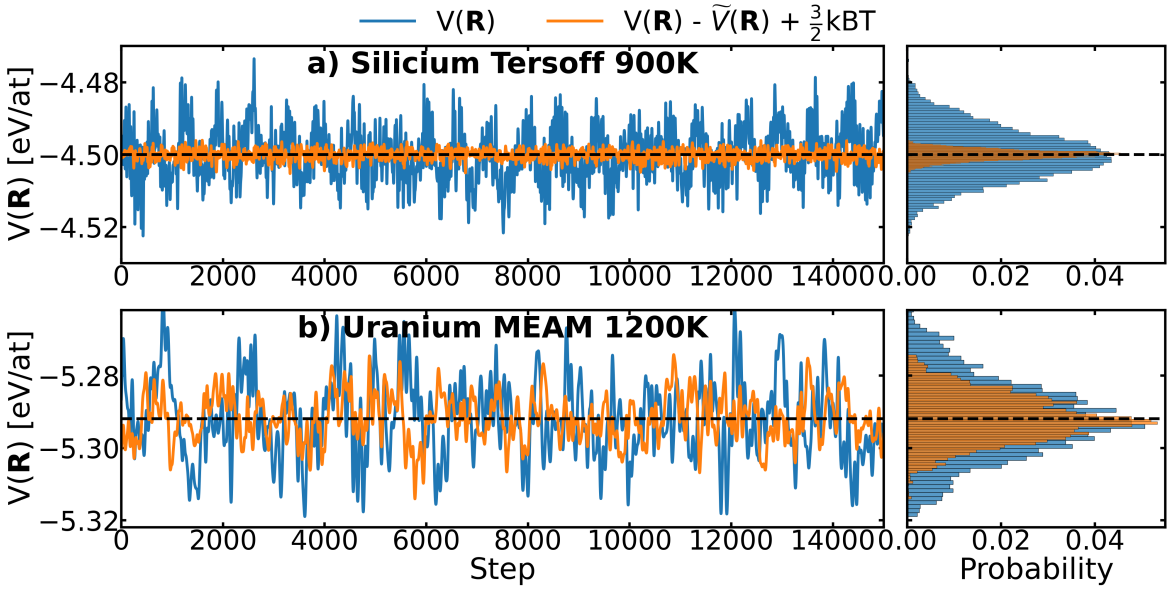


FIGURE 1.2 – Illusration de la faible variance de $V(\mathbf{R}) - \widetilde{V}(\mathbf{R}) + \frac{3}{2}k_B T$ comparé à $V(\mathbf{R})$ sur deux systèmes munis de potentiels classiques. La ligne en traits tirés horizontaux correspond à la valeur moyenne $\langle V(\mathbf{R})\rangle$. Les courbes de gauches correspondent aux valeur de l'énergie le long de la trajectoire en eV/at, tandis que les courbes de droite sont les distributions des énergies. a) Le silicium Tersoff à 900K. b) L'uranium-MEAM BCC à 1200K.

On peut définir l'entropie comme $\mathcal{S} = \frac{1}{T}(\mathcal{U} - \mathcal{F})$. Appliqué à TDEP, cela donne

$$\begin{aligned} \widetilde{\mathcal{S}} &= \frac{1}{T}(\widetilde{\mathcal{U}} - \widetilde{\mathcal{F}}) \\ &= \frac{1}{T}(\widetilde{\mathcal{U}_0} + \langle V(\mathbf{R}) - \widetilde{V}(\mathbf{R})\rangle - \widetilde{\mathcal{U}_0} + T\widetilde{\mathcal{S}_0} - \langle V(\mathbf{R}) - \widetilde{V}(\mathbf{R})\rangle) \\ &= \widetilde{\mathcal{S}_0} \end{aligned} \tag{1.23}$$

où $\widetilde{\mathcal{F}_0} = \mathcal{U}_0 + T\widetilde{\mathcal{S}_0}$ est l'énergie libre du système harmonique effectif avec $\widetilde{\mathcal{S}_0}$ son entropie. Ainsi, l'entropie de l'approximation TDEP correspond à l'entropie du système harmonique effectif. En utilisant la formulation de l'énergie libre $\mathcal{F} = \mathcal{U} + T\mathcal{S}$, cela signifie que l'erreur que commet TDEP sur l'énergie libre dans la limite classique est entièrement comprise

dans cette estimation de l'entropie. En effet

$$\begin{aligned} \mathcal{F} - \widetilde{\mathcal{F}} &= \mathcal{U} - \widetilde{\mathcal{U}} - \mathrm{T}(\mathcal{S} - \widetilde{\mathcal{S}}) \\ &= \mathrm{T}(\widetilde{\mathcal{S}} - \mathcal{S}) \end{aligned} \tag{1.24}$$

En conséquence, améliorer l'estimation de l'énergie libre de TDEP doit passer par une correction de l'entropie.

1.1.3 Instabilité dynamique

En utilisant TDEP, il est possible d'observer des phonons avec des fréquences imaginaires. Dans l'approximation harmonique, de telles fréquences s'interprètent comme décrivant une instabilité dynamique. Or cette interprétation est possible car les phonons sont calculés à l'aide de la dérivée seconde de l'énergie. Une fréquence imaginaire indique une courbure négative de la surface d'énergie potentielle et donc l'absence de force de rappel. Pour TDEP, cette relation entre force de rappel et fréquence des phonons n'est plus valable. Néanmoins, il reste possible d'interpréter ces fréquences imaginaires comme décrivant une instabilité dynamique.

Pour cela, il faut utiliser l'énergie-libre de TDEP dépendante des positions d'équilibre effectives $\widetilde{\mathcal{F}}(\boldsymbol{\mathcal{R}})$. La dérivation de ce chapitre a montré qu'au maximum de cette énergie-libre, les positions d'équilibre sont celles du vrai système. Cela signifie que la hessienne de l'énergie-libre $\partial^2\widetilde{\mathcal{F}}(\boldsymbol{\mathcal{R}})/\partial\boldsymbol{\mathcal{R}}\partial\boldsymbol{\mathcal{R}}$ est négative définie pour $\boldsymbol{\mathcal{R}} = \langle\mathbf{R}\rangle$, ce qui correspond à une courbure négative. Cependant cette courbure peut aussi être positive en utilisant des positions d'équilibre effectives $\boldsymbol{\mathcal{R}} \neq \langle\mathbf{R}\rangle$.

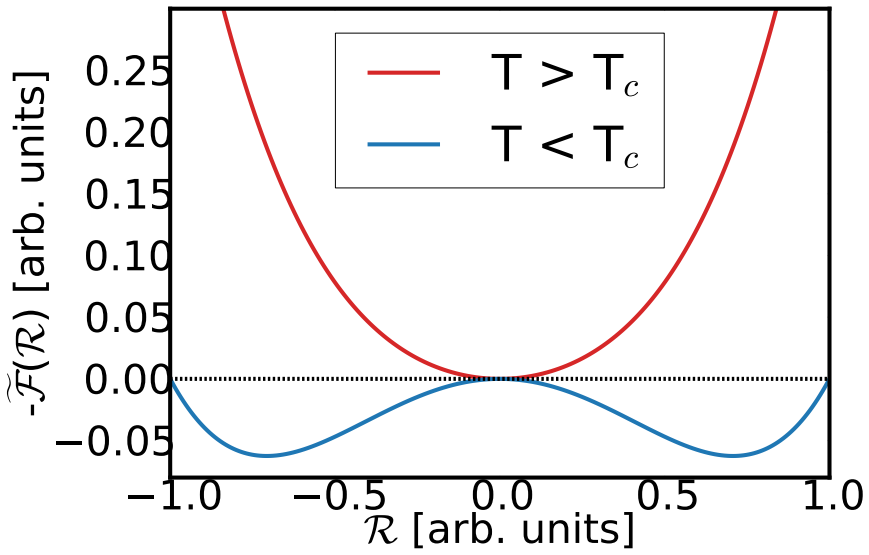


FIGURE 1.3 – Illustration à une dimension de $-\widetilde{\mathcal{F}}(\boldsymbol{\mathcal{R}})$ calculé par TDEP pour un système présentant une transition de phase du second ordre. Au dessus de la température critique T_c, la position d'équilibre est $\boldsymbol{\mathcal{R}} = 0$. $-\widetilde{\mathcal{F}}(0)$ est donc à un minimum, de sorte que sa dérivée seconde est positive. En dessous de T_c, $-\widetilde{\mathcal{F}}(0)$ est un maximum, et $\boldsymbol{\mathcal{R}} = 0$ n'est plus le paramètre d'ordre d'équilibre. En conséquence, la dérivée seconde de $-\widetilde{\mathcal{F}}(0)$ est négative.

L'utilisation de la courbure de l'énergie-libre permet de faire un rapprochement avec la théorie de de Landau des transitions de phases du second ordre. On suppose que notre

système peut se décrire par un paramètre d'ordre $\boldsymbol{\mathcal{R}}$, qui correspond ici aux positions d'équilibre. On suppose de plus que le système possède une phase haute température de haute symétrie, avec un paramètre d'ordre $\boldsymbol{\mathcal{R}}_{\mathrm{HT}}$, et une phase basse température de basse symétrie, de paramètre d'ordre $\boldsymbol{\mathcal{R}}_{\mathrm{BT}}$. On nommera T_c la température de transition entre les deux phases. On commence par se placer dans la phase de haute symétrie avec $\boldsymbol{\mathcal{R}}_{\mathrm{HT}}$, à une température $\mathrm{T} > \mathrm{T}_c$. À cette température, les positions d'équilibre sont égales aux positions d'équilibre effectives : $\boldsymbol{\mathcal{R}}_{\mathrm{HT}} = \langle \mathbf{R} \rangle$. Dans ces conditions, la hessienne de l'énergie libre, donc la courbure de l'énergie libre $\widetilde{\mathcal{F}}(\boldsymbol{\mathcal{R}})$, est négative définie. Cet état est illustré sur la figure 1.3, avec la courbe rouge (représentant $-\widetilde{\mathcal{F}}(\boldsymbol{\mathcal{R}})$). En baissant la température, le maximum devient de moins en moins prononcé, c'est-à-dire que la courbure (ou hessienne) à $\boldsymbol{\mathcal{R}} = \boldsymbol{\mathcal{R}}_{\mathrm{HT}}$ augmente. En arrivant à la température de transition, $\mathrm{T} = \mathrm{T}_c$, le système arrive à un point selle, et la hessienne s'annule. En continuant de baisser la température, les positions d'équilibres $\langle \mathbf{R} \rangle$ se déplacent le long du paramètre d'ordre. Ainsi, les positions d'équilibre ne sont plus égales au paramètre d'ordre de la phase haute température, mais à au paramètre d'ordre de la phase basse température $\boldsymbol{\mathcal{R}}_{\mathrm{BT}}$. La hessienne de l'énergie-libre, prise au paramètre d'ordre $\boldsymbol{\mathcal{R}}_{\mathrm{HT}}$ est cependant positive définie. Sur la figure 1.3, cela correspond à la courbe bleu (représentant $-\widetilde{\mathcal{F}}(\boldsymbol{\mathcal{R}})$).

Les phonons de TDEP se calculent avec la matrice dynamique $\boldsymbol{\mathcal{D}}$

$$\boldsymbol{\mathcal{D}} = \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \boldsymbol{\Theta} \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \tag{1.25}$$

À partir du gradient de l'énergie-libre par rapport aux positions effectives $\boldsymbol{\mathcal{R}}$ eq.(1.18), on peut facilement montrer que cette matrice dynamique est proportionnelle à l'opposée de la hessienne de l'énergie-libre

$$\boldsymbol{\mathcal{D}}_{i,j} = -\frac{1}{\sqrt{\mathrm{M}_i \mathrm{M}_j}} \frac{\partial^2 \widetilde{\mathcal{F}}}{\partial \boldsymbol{\mathcal{R}}_i \partial \boldsymbol{\mathcal{R}}_j} \tag{1.26}$$

La multiplication par la racine de l'inverse des masses ne changeant pas le caractère positif ou négatif de la hessienne, une hessienne négative définie est en conséquence associée à des phonons de fréquences réelles. En revanche, une hessienne positive définie donnera des phonons imaginaires. Ainsi, des phonons imaginaires obtenus par TDEP sont un signe d'une instabilité structurelle associée à une transition de phase.

Mesure de l'anharmonicité

Dans la référence[109], une mesure de l'anharmonicité a été proposée. Celle-ci se base sur la comparaison entre l'approximation harmonique, avec les vraies IFC (définies par la dérivée seconde de l'énergie autour des positions idéales), et le potentiel incluant les contributions anharmoniques. En notant $\mathbf{F}^{\mathrm{harm}} = -\boldsymbol{\Phi}\mathbf{u}$ les forces de l'approximation harmonique, on peut définir la contribution anharmonique aux forces comme $\mathbf{F}_{\mathrm{anh}} = \mathbf{F} - \mathbf{F}^{\mathrm{harm}}$. La mesure d'anharmonicité de Knoop *et al* utilise la distribution des forces à une température T pour estimer la contribution anharmonique pour le système étudié. Pour cela, il suffit de calculer les largeurs de la distribution des forces $\sigma_{\mathrm{F}} = \langle \mathbf{F}^2 \rangle$ et des contributions anharmoniques $\sigma_{\mathrm{F_{anh}}} = \langle \mathbf{F}^2_{\mathrm{anh}} \rangle$, la mesure d'anharmonicité $\sigma^{\mathrm{A}}(\mathrm{T})$ se calculant

comme la racine carré du ratio de ces deux quantités

$$\begin{aligned}\sigma^{\mathrm{A}}(\mathrm{T}) &= \sqrt{\frac{\langle \mathbf{F}^2_{\mathrm{anh}} \rangle}{\langle \mathbf{F}^2 \rangle}} \\ &= \sqrt{\frac{\langle (\mathbf{F} - \mathbf{F}^{\mathrm{harm}})^2 \rangle}{\langle \mathbf{F}^2 \rangle}}\end{aligned} \tag{1.27}$$

où les moyennes sont calculées à la température T. Cette quantité est normalisée, ce qui permet de la comparer entre plusieurs systèmes ou températures. Les différents exemples d'estimation de cette quantité[109] montrent que σ^{A} permet en effet une mesure fiable de l'anharmonicité d'un système.

Pour TDEP, on peut définir une quantité similaire $\widetilde{\sigma}$ en utilisant les forces du potentiel effectif $\widetilde{\mathbf{F}} = -\boldsymbol{\Theta}\mathbf{u}$ au lieu des forces du potentiel harmonique

$$\widetilde{\sigma} = \sqrt{\frac{\langle (\mathbf{F} - \widetilde{\mathbf{F}})^2 \rangle}{\langle \mathbf{F}^2 \rangle}} \tag{1.28}$$

Cependant, la différence $\mathbf{F} - \widetilde{\mathbf{F}}$ ne peut plus être définie comme la contribution anharmonique et cette quantité n'est plus une mesure de l'anharmonicité. Au vu de l'interprétation des phonons de TDEP en tant que limite statique (voir section suivante), on peut utiliser $\widetilde{\sigma}$ comme mesure de la contribution anharmonique dynamique du système. Pour illustrer la pertinence de cette mesure, on peut regarder les valeurs de $\widetilde{\sigma}$ pour les simulations présentés sur la figure 1.2. Pour le silicium Tersoff à 900K, $\widetilde{\sigma} = 0.27$, ce qui indique un système modérément anharmonique. Pour l'uranium MEAM à 1200K, cette quantité vaut $\widetilde{\sigma} = 0.59$, ce qui rend compte de la très forte anharmonicité dynamique du système.

1.1.4 Conclusion

Dans cette section, nous avons dérivé un formalisme permettant d'étudier les systèmes anharmoniques en se basant sur une expansion en cumulant de la différence énergie libre entre le vrai système et un système harmonique effectif. Il a été montré que l'optimisation du modèle effectif permet de retrouver les équations des moindres carrés de TDEP, permettant ainsi de poser la méthode sur des fondations solides. À partir de celles-ci, il est possible de dériver un ensemble de propriétés cohérentes avec le principe d'expansion en cumulant, comme par exemple les propriétés thermodynamiques ou les phonons. Enfin, cette dérivation permet une interprétation des fréquences de phonons négatives que peux obtenir TDEP. Des arguments se basant sur la théorie des transitions de phases de Landau montrent en effet que ces fréquences sont associés à des instabilités structurelles du système étudié. Enfin, si la dérivation présentée ici se place dans la limite classique, il est possible de formuler une méthode similaire dans un contexte quantique. Cette dérivation sera le sujet de la section suivante.

1.2 Le potentiel dépendant de la température dans le formalisme quantique

La section précedente s'est concentrée sur une dérivation de TDEP dans la limite classique. Cependant, la présence d'anharmonicité n'est pas limitée aux systèmes classiques et certains cristaux quantiques, notamment ceux contenant de l'hydrogène ou de l'hélium, présentent une anharmonicité significative [110]. De plus, les phonons sont des quasiparticules quantiques et une interprétation des phonons de TDEP nécessite donc un formalisme quantique. Ainsi, le passage de la limite classique à la limite quantique n'est pas trivial, et il est donc nécessaire d'effectuer le travail précédent en tenant compte explicitement des effets quantiques nucléaires.

C'est le but de cette section, qui utilisera le formalisme des intégrales de chemins de Feynamn pour dériver une version quantique de TDEP. Cela nous permettra de construire un formalisme cohérent permettant de décrire l'anharmonicité de solides autant classiques que quantiques, en plus de donner une interprétation aux phonons tels qu'obtenus par la méthode.

L'inégalité qui fonde la dérivation de TDEP dans la limite classique est valable dans un formalisme quantique (voir appendice A.2). On se basera donc sur l'inégalité suivante

$$\mathcal{F} \geq \widetilde{\mathcal{F}}_0 + \langle \mathrm{V}(\mathbf{R}) - \widetilde{\mathrm{V}}(\mathbf{R}) \rangle \overset{\text{def}}{=} \widetilde{\mathcal{F}} \tag{1.29}$$

et l'on cherchera à obtenir les paramètres $\boldsymbol{\Theta}$ et $\boldsymbol{\mathcal{R}}$ qui maximisent l'énergie-libre de TDEP $\widetilde{\mathcal{F}}$. Ainsi, les équations que l'on cherche à résoudre sont les suivantes

$$\nabla_{\boldsymbol{\Theta}} \widetilde{\mathcal{F}}(\boldsymbol{\mathcal{R}}, \boldsymbol{\Theta}) = 0 \tag{1.30a}$$

$$\nabla_{\boldsymbol{\mathcal{R}}} \widetilde{\mathcal{F}}(\boldsymbol{\mathcal{R}}, \boldsymbol{\Theta}) = 0 \tag{1.30b}$$

On notera que la seule différence entre ces équations et les équations (1.6a) et (1.6b) est que ici, les différentes grandeurs apparaissant, comme $\widetilde{\mathcal{F}}$, $\widetilde{\mathcal{F}}_0$ ou $\langle \mathrm{V}(\mathbf{R}) - \widetilde{\mathrm{V}}(\mathbf{R}) \rangle$, sont évaluées selon le formalisme quantique.

1.2.1 La formulation en intégrale de chemin de la mécanique statistique quantique

En plus des hypothèses de départ du cas classique, c'est à dire sur la forme du Hamiltonien et la probabilité nulle d'un atome en dehors de son volume de Wigner-Seitz, on supposera ici les atomes discernables. On cherche à concevoir un formalisme incluant les effets quantiques et ayant pour contrainte d'être à la fois applicable en pratique avec les méthodes de simulations et d'obtenir dans la limite classique la méthode TDEP de la section précédente. En pratique, les effets nucléaires quantiques sont inclus dans les simulations avec le formalisme des intégrales de chemin de Feynman [111], et il est donc naturel de nous placer dans cette approche. Cette formulation repose sur la construction d'un polymère effectif où les P monomères sont des répliques du système, connectées entre elles par des oscillateurs harmoniques. Dans cette section, $\mathbf{R}$ désignera donc les $3\mathrm{PN}_{\mathrm{at}}$ degrés de liberté de ce polymère, tandis que $\mathbf{R}_i^{(j)}$ désignera l'atome i du monomère

j, avec la relation cyclique $\mathbf{R}^{(\mathrm{P}+1)} = \mathbf{R}^{(1)}$. Dans la formulation discrétisée des intégrales de chemin, la fonction de partition du système quantique peut s'écrire sous la forme d'une fonction de partition configurationelle de ce polymère [112–115]

$$\mathcal{Z} = \lim_{\mathrm{P}\to\infty} \int \mathrm{d}\mathbf{R}^{(1)} \ldots \int \mathrm{d}\mathbf{R}^{(\mathrm{P})}\, e^{-\beta \mathrm{V}_{\mathrm{PI}}(\mathbf{R})} \tag{1.31}$$

où V_{PI} est le potentiel effectif du polymère

$$\mathrm{V}_{\mathrm{PI}}(\mathbf{R}) = \mathrm{V}_{\mathrm{sp}}(\mathbf{R}) + \frac{1}{\mathrm{P}} \sum_{p}^{\mathrm{P}} \mathrm{V}(\mathbf{R}^{(p)}) \tag{1.32}$$

et V_{sp} (sp pour "spring") est le potentiel harmonique reliant les répliques du système entre elles, de la forme

$$\mathrm{V}_{\mathrm{sp}}(\mathbf{R}) = \frac{\omega_{\mathrm{P}}^2}{2} \sum_{p}^{\mathrm{P}} \left(\mathbf{R}^{(p)} - \mathbf{R}^{(p-1)}\right) \mathbf{M} \left(\mathbf{R}^{(p)} - \mathbf{R}^{(p-1)}\right) \tag{1.33}$$

avec $\omega_{\mathrm{P}} = \sqrt{\frac{\mathrm{P}}{\beta}}$. Pour alléger la notation, on supposera pour la suite être dans la limite $\mathrm{P} \to \infty$ et on utilisera la notation suivante

$$\int \mathrm{d}\mathbf{R}^{(1)} \ldots \int \mathrm{d}\mathbf{R}^{(\mathrm{P})} \to \int \mathrm{d}^{\mathrm{P}}\mathbf{R} \tag{1.34}$$

L'avantage de cette formulation est qu'elle permet d'obtenir une approximation contrôlée de la fonction de partition quantique en fonction du nombre de répliques P du système. De plus, en construisant un système effectif classique, la méthode des intégrales de chemins se prête facilement aux simulations, comme le montre les méthodes de Dynamique Moléculaire et Monte-Carlo [112] en Intégrales de Chemin (PIMD et PIMC). Le principal inconvénient des méthodes utilisant ce formalisme provient du coût de calcul important engendré par la multiplication des répliques du système. On notera de plus que les dynamiques décrites par la PIMD sont fictives et que les propriétés calculées ne sont exactes que pour les propriétés statiques [113, 114].

Pour une observable $\mathrm{O}(\mathbf{R})$ locale (ne dépendant que des positions $\mathbf{R}$), la moyenne se met sous la forme [113, 114]

$$\langle \mathrm{O}(\mathbf{R}) \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \int \mathrm{d}^{\mathrm{P}}\mathbf{R}\, \overline{\mathrm{O}(\mathbf{R})}\, e^{-\beta \mathrm{V}_{\mathrm{PI}}(\mathbf{R})} \tag{1.35}$$

où $\overline{\mathrm{O}(\mathbf{R})}$ est la moyenne sur le polymère de l'observable $\mathrm{O}(\mathbf{R})$

$$\overline{\mathrm{O}(\mathbf{R})} = \frac{1}{\mathrm{P}} \sum_{p}^{\mathrm{P}} \mathrm{O}(\mathbf{R}^{(p)}) \tag{1.36}$$

Pour les corrélations entre deux observables $\mathrm{A}(\mathbf{R})$ et $\mathrm{B}(\mathbf{R})$, quelques précautions sont cependant à prendre. En effet, on distinguera les corrélations (statiques) usuelles, de la forme $\mathrm{C}_{\mathrm{AB}}(0) = \langle \mathrm{A}(\mathbf{R})\mathrm{B}(\mathbf{R}) \rangle$, qui se calculent avec l'équation précédente, des transformées de Kubo des corrélations (statiques) $\mathrm{K}_{\mathrm{AB}}(0) = \langle\langle \mathrm{A}(\mathbf{R})\mathrm{B}(\mathbf{R}) \rangle\rangle$. Dans la limite statique et selon la notation utilisée ici, ces dernières s'écrivent [114, 116]

$$\begin{aligned} \mathrm{K}_{\mathrm{AB}}(0) &= \langle\langle \mathrm{A}(\mathbf{R})\mathrm{B}(\mathbf{R}) \rangle\rangle \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \int \mathrm{d}^{\mathrm{P}}\mathbf{R}\, \overline{\mathrm{A}(\mathbf{R})}\, \overline{\mathrm{B}(\mathbf{R})}\, e^{-\beta \mathrm{V}_{\mathrm{PI}}(\mathbf{R})} \end{aligned} \tag{1.37}$$

Dans la formulation de Schrödinger de la mécanique quantique, les transformées de Kubo des fonctions de corrélations $K_{AB}(t)$ se mettent sous la forme

$$K_{AB}(t) = \frac{k_B T}{\mathcal{Z}} \int_0^\beta d\lambda \mathrm{Tr}\left[e^{-(\beta-\lambda)\hat{H}} \hat{A} e^{-\lambda \hat{H}} e^{i\hat{H}t} \hat{B} e^{-i\hat{H}t}\right] \tag{1.38}$$

tandis que les corrélations usuelles s'écrivent

$$C_{AB}(t) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \mathrm{Tr}\left[e^{-\beta\hat{H}} \hat{A} e^{i\hat{H}t} \hat{B} e^{-i\hat{H}t}\right] \tag{1.39}$$

Ce qui nous intéressera ici, est le fait que ces deux corrélations contiennent les mêmes informations et sont reliées par l'équation

$$C_{AB}(\omega) = \frac{\beta\omega}{1 - e^{-\beta\omega}} K_{AB}(\omega) \tag{1.40}$$

où $C_{AB}(\omega)$ ($K_{AB}(\omega)$) est la transformée de Fourier de $C_{AB}(t)$ ($K_{AB}(t)$).

Les transformées de Kubo de fonctions de corrélations ont reçu beaucoup d'attention dans la littérature, notamment pour la détermination de fonction de corrélations dynamiques [113–115, 117–119]. Cependant, on restera ici dans une approche statique.

En plus du formalisme par intégrale de chemin, nous aurons besoin du formalisme construit sur le centroïde [113, 117, 120–122]. Cette quantité, que l'on notera $\mathbf{R}_c$ et qui correspond au centre de masse du polymère effectif

$$\mathbf{R}_c = \frac{1}{P} \sum_p \mathbf{R}^{(p)} \tag{1.41}$$

permet de construire un formalisme exact de la mécanique quantique statistique ayant une forme analogue à la limite classique. En effet, on peut écrire la fonction de partition quantique sous la forme

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \int d^P\mathbf{R} e^{-\beta V_{PI}(\mathbf{R})} \\ &= \int d\mathbf{R}_c \int d^P\mathbf{R} \delta(\mathbf{R}_c - \frac{1}{P}\sum_p \mathbf{R}^{(p)}) e^{-\beta V_{PI}(\mathbf{R})} \\ &= \int d\mathbf{R}_c e^{-\beta V_c(\mathbf{R}_c)} \end{aligned} \tag{1.42}$$

où $V_c(\mathbf{R}_c)$ est un potentiel effectif s'appliquant sur ce centroïde. Ce potentiel se met sous la forme

$$V_c(\mathbf{R}_c) = -k_B T \ln\left(\rho_c(\mathbf{R}_c)\right) \tag{1.43}$$

où $\rho_c(\mathbf{R}_c)$ correspond à la densité du centroïde, qui s'écrit comme une intégrale de chemin

$$\rho_c(\mathbf{R}_c) = \int d^P\, \mathbf{R} \delta\left(\mathbf{R}_c - \frac{1}{P}\sum_p \mathbf{R}^{(p)}\right) e^{-\beta V_{PI}(\mathbf{R})} \tag{1.44}$$

La particularité de l'intégrale de chemin précédente est qu'elle est contrainte aux chemins ayant un centroïde $\mathbf{R}_c$. Enfin, on notera que les forces s'appliquant sur le centroïde s'écrivent

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_c &= -\frac{\partial V_c(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} \\ &= -\frac{1}{P}\sum_p \frac{\partial V(\mathbf{R}^{(p)})}{\partial \mathbf{R}} \\ &= \frac{1}{P}\sum_p \mathbf{F}^{(p)} \end{aligned} \tag{1.45}$$

1.2.2 Dérivation des solutions au problème variationnel dans le cas quantique

Maintenant que nous avons défini le formalisme quantique utilisé, nous pouvons passer à la dérivation des solutions des équations (1.30a) et (1.30b). Pour le gradient de l'énergie libre du modèle harmonique, on retrouve un résultat similaire au cas classique

$$\begin{aligned}\nabla_{\boldsymbol{\Theta}}\widetilde{\mathcal{F}}_0 &= -\nabla_{\boldsymbol{\Theta}} k_B T \ln\left[\widetilde{\mathcal{Z}}\right] \\ &= -\frac{k_B T}{\widetilde{\mathcal{Z}}}\nabla_{\boldsymbol{\Theta}}\int \mathrm{d}^P\mathbf{R}\; e^{-\beta V_{PI}(\mathbf{R})} \\ &= \frac{k_B T}{\widetilde{\mathcal{Z}}}\int \mathrm{d}^P\mathbf{R}\Big(-\frac{\beta}{2}\overline{\mathbf{u}^T\mathbf{u}}\Big)e^{-\beta V_{PI}(\mathbf{R})} \\ &= \frac{\langle \mathbf{u}^T\mathbf{u}\rangle_{\widetilde{V}}}{2}\end{aligned} \tag{1.46}$$

Il en est de même pour le gradient vis-à-vis de $\langle V(\mathbf{R}) - \widetilde{V}(\mathbf{R})\rangle$

$$\begin{aligned}\nabla_{\boldsymbol{\Theta}}\langle V(\mathbf{R}) - \widetilde{V}(\mathbf{R})\rangle &= -\frac{1}{2}\nabla_{\boldsymbol{\Theta}}\langle \mathbf{u}^T\boldsymbol{\Theta}\mathbf{u}\rangle \\ &= -\frac{\langle \mathbf{u}^T\mathbf{u}\rangle}{2}\end{aligned} \tag{1.47}$$

Ainsi, comme pour le cas classique, on retrouve que les IFC effectives donnant la meilleure approximation de l'énergie libre sont données par celles reproduisant les corrélations usuelles des déplacements

$$\langle \mathbf{u}^T\mathbf{u}\rangle_{\widetilde{V}} = \langle \mathbf{u}^T\mathbf{u}\rangle \tag{1.48}$$

Cependant, la relation entre les constantes de forces et la variance des déplacements pour un potentiel harmonique est ici plus complexe que dans le cas classique à cause de la dispersion des répliques du polymère. Comme les corrélations usuelles et leurs transformées de Kubo contiennent les mêmes informations, et grâce à l'équation (1.40), on pourra utiliser une égalité portant sur les transformées de Kubo des corrélations entre déplacements

$$\langle\langle \mathbf{u}^T\mathbf{u}\rangle\rangle_{\widetilde{V}} = \langle\langle \mathbf{u}^T\mathbf{u}\rangle\rangle \tag{1.49}$$

L'avantage de cette égalité est que la transformée de Kubo des fonctions de corrélations déplacements-déplacements pour un potentiel harmonique est inversement proportionel aux IFC [114, 117, 123]

$$\langle\langle \mathbf{u}^T\mathbf{u}\rangle\rangle_{\widetilde{V}} = \frac{1}{\beta\boldsymbol{\Theta}} \tag{1.50}$$

ce qui permet, en injectant l'eq.(1.50) dans (1.49), de définir les IFC effectives comme

$$\boldsymbol{\Theta} = \frac{k_B T}{\langle\langle \mathbf{u}^T\mathbf{u}\rangle\rangle} \tag{1.51}$$

On notera que cette définition pour des IFC effectives a été formulée à au moins deux reprises dans la littérature, sur des arguments de théorie de la réponse linéaire [123, 124] ou de fonctions de corrélations [116].

Comme pour le cas classique, il reste cependant une étape permettant de faire ressortir l'ajustement par moindres carrés. On utilisera ici une astuce similaire, mais en utilisant cette fois la fonction de partition formulée selon le centroïde

$$\frac{1}{\mathcal{Z}}\int_{WS}\mathrm{d}\mathbf{R}_c\; e^{-\beta V_c(\mathbf{R})} = 1 \tag{1.52}$$

où l'intégrale se fait sur les volumes de Wigner-Seitz de chacun des atomes. L'avantage d'utiliser cette formulation est que cette équation est analogue au cas classique, et on peut donc effectuer une intégration par partie comme pour l'équation (1.13)

$$\frac{1}{\mathcal{Z}}\int_{\mathrm{WS}} \mathrm{d}\left[\mathrm{R}_{c,i}e^{-\beta \mathrm{V}_v(\mathbf{R})}\right]_{\mathrm{R}_{c,i}^{\min}}^{\mathrm{R}_{c,i}^{\max}} d^{\mathrm{N}-1}\mathbf{R}_c + \frac{1}{\mathcal{Z}}\int_{\mathrm{WS}} \mathrm{d}\mathbf{R}_c \beta \mathrm{R}_{c,i}\frac{\partial \mathrm{V}_c(\mathbf{R}_c)}{\partial \mathrm{R}_{c,i}} e^{-\beta \mathrm{V}_c(\mathbf{R}_c)} = 1 \tag{1.53}$$

L'hypothèse de départ permet une fois de plus d'annuler le terme de gauche de cette équation. L'utilisation des centroïdes permet au final de retrouver l'égalité

$$-\langle\langle \mathbf{u}^{\mathrm{T}}\mathbf{F}\rangle\rangle = \mathrm{k_B T} \tag{1.54}$$

que l'on peut injecter dans l'équation (1.51) afin d'obtenir le résultat pour les IFC effectives dans le cas quantique

$$\mathbf{\Theta} = -\langle\langle \mathbf{u}^{\mathrm{T}}\mathbf{u}\rangle\rangle^{-1}\langle\langle \mathbf{u}^{\mathrm{T}}\mathbf{F}\rangle\rangle \tag{1.55}$$

La principale différence avec la formulation classique est l'utilisation de transformées de Kubo de fonctions de corrélations, plutôt que de fonctions de corrélations usuelles. Cela signifie que pour le cas quantique, l'ajustement du potentiel effectif se fait sur les forces du centroïde des polymères quantiques. On notera par ailleurs qu'en posant P = 1, c'est à dire dans la limite classique, on retrouve les équations de TDEP telle que dérivées dans la section 1.1.1.

Le gradient vis à vis des positions d'équilibre effectives est identique au cas classique

$$\begin{aligned}
\nabla_{\boldsymbol{\mathcal{R}}}\widetilde{\mathcal{F}} &= \nabla_{\boldsymbol{\mathcal{R}}}\widetilde{\mathcal{F}}_0 + \nabla_{\boldsymbol{\mathcal{R}}}\left\langle \mathrm{V}(\mathbf{R}) - \widetilde{\mathrm{V}}(\mathbf{R})\right\rangle \\
&= -\frac{1}{2}\nabla_{\boldsymbol{\mathcal{R}}}\left\langle (\mathbf{R}-\boldsymbol{\mathcal{R}})^{\mathrm{T}}\mathbf{\Theta}(\mathbf{R}-\boldsymbol{\mathcal{R}})\right\rangle \\
&= -\mathbf{\Theta}\left\langle \mathbf{R}-\boldsymbol{\mathcal{R}}\right\rangle \\
&= \langle\widetilde{\mathbf{F}}\rangle
\end{aligned} \tag{1.56}$$

Ainsi, la correspondance entre positions moyennes et positions d'équilibre maximisant l'énergie libre $\widetilde{\mathcal{F}}$ s'applique aussi dans le cas quantique.

1.2.3 Propriétés thermodynamiques dans le formalisme TDEP quantique

Comme pour le cas classique, des grandeurs thermodynamiques quantiques cohérentes avec le formalisme dérivé précédemment doivent se baser sur l'énergie libre de TDEP $\widetilde{\mathcal{F}}$.

Pour l'énergie interne $\widetilde{\mathcal{U}} = -\partial \ln\left(e^{-\beta\widetilde{\mathcal{F}}}\right)/\partial\beta$, on trouve un résultat similaire à la limite classique

$$\widetilde{\mathcal{U}} = \widetilde{\mathcal{U}}_0 + \left\langle \mathrm{V}(\mathbf{R}) - \widetilde{\mathrm{V}}(\mathbf{R})\right\rangle \tag{1.57}$$

où $\widetilde{\mathcal{U}}_0$ est l'énergie interne du système harmonique effectif dans le cas quantique. Cependant, à cause de la violation du principe d'équipartition de l'énergie dans le formalisme quantique, on ne retrouve pas dans ce cas l'égalité entre énergie interne de TDEP et celle du système quantique.

Néanmoins, il est possible de construire une énergie interne de TDEP corrigée, $\widetilde{\mathcal{U}}^{\mathrm{corr}}$, strictement égale à la vraie énergie interne. Pour cela, il suffit de retirer l'énergie interne

cinétique du système harmonique effectif, que l'on notera $\widetilde{\mathcal{K}}_0$, et d'ajouter celle du vrai système $\mathcal{K}$. Cette énergie interne corrigée se met ainsi sous la forme

$$\begin{aligned}\widetilde{\mathcal{U}}^{\text{corr}} &= \widetilde{\mathcal{U}}_0 + \langle \mathrm{V}(\mathbf{R}) - \widetilde{\mathrm{V}}(\mathbf{R})\rangle - \widetilde{\mathcal{K}}_0 + \mathcal{K} \\ &= \widetilde{\mathcal{K}}_0 + \langle \widetilde{\mathrm{V}}(\mathbf{R})\rangle_0 + \langle \mathrm{V}(\mathbf{R}) - \widetilde{\mathrm{V}}(\mathbf{R})\rangle - \widetilde{\mathcal{K}}_0 + \mathcal{K} \\ &= \langle \mathrm{V}(\mathbf{R})\rangle + \mathcal{K} \\ &= \mathcal{U}\end{aligned} \tag{1.58}$$

où on a utilisé la définition de l'énergie interne $\mathcal{U} = \langle \mathrm{V}(\mathbf{R})\rangle + \mathcal{K}$ et la propriété $\langle \widetilde{\mathrm{V}}(\mathbf{R})\rangle_0 = \langle \widetilde{\mathrm{V}}(\mathbf{R})\rangle$ qui se trouve par les même arguments que pour le cas classique. En pratique, $\mathcal{K}$ peut se calculer en utilisant directement les données issues des simulations PIMD ou PIMC, en utilisant par exemple l'estimateur viriel [112] de cette quantité.

Pour l'entropie, on trouve une fois de plus que celle de TDEP est égale à celle du système harmonique effectif

$$\begin{aligned}\widetilde{\mathcal{S}} &= \frac{1}{\mathrm{T}}\left(\widetilde{\mathcal{U}} - \widetilde{\mathcal{F}}\right) \\ &= \frac{1}{\mathrm{T}}\left(\widetilde{\mathcal{U}}_0 + \langle \mathrm{V}(\mathbf{R}) - \widetilde{\mathrm{V}}(\mathbf{R})\rangle - \widetilde{\mathcal{U}}_0 + \mathrm{T}\widetilde{\mathcal{S}}_0 - \langle \mathrm{V}(\mathbf{R}) - \widetilde{\mathrm{V}}(\mathbf{R})\rangle\right) \\ &= \widetilde{\mathcal{S}}_0\end{aligned} \tag{1.59}$$

On notera que le remplacement de $\widetilde{\mathcal{U}}$ par l'énergie interne corrigée $\widetilde{\mathcal{U}}^{\text{corr}}$ ne change pas le résultat précédent. Ainsi, de manière analogue à la limite classique et en utilisant l'énergie interne corrigée, on trouve que l'erreur que commet TDEP sur l'énergie interne est entièrement comprise dans l'estimation de l'entropie

$$\begin{aligned}\mathcal{F} - \widetilde{\mathcal{F}} &= \mathcal{U} - \widetilde{\mathcal{U}}^{\text{corr}} - \mathrm{T}(\mathcal{S} - \widetilde{\mathcal{S}}) \\ &= \mathrm{T}(\widetilde{\mathcal{S}} - \mathcal{S})\end{aligned} \tag{1.60}$$

Comme pour le cas classique, une amélioration de l'estimation de l'énergie libre de TDEP doit donc passer par une correction de l'estimation de l'entropie.

1.2.4 Les phonons dans le formalisme TDEP

Pour interpréter les phonons issus de TDEP, on utilisera les IFC tels que définies dans l'équation (1.51). Cette définition d'IFC effectives a déjà été utilisée dans la littérature [116, 123, 124]. On rappelera de plus que les phonons de TDEP sont calculés grâce à la matrice dynamique

$$\boldsymbol{\mathcal{D}} = \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}}\boldsymbol{\Theta}\mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \tag{1.61}$$

Si en pratique, les phonons sont extraits dans l'espace reciproque, on restera ici dans l'espace réel pour simplifier les équations suivantes et les comparaisons.

Théorie de la réponse linéaire et SCHA

Dans la littérature récente, il a été montré que les phonons de SCHA ne doivent pas être calculés à partir des IFC du système harmonique effectif, mais à partir de la hessienne

de l'énergie libre (de Gibbs-Bogoliubov) [82, 91].

$$\mathcal{D}_{i,j}^{\mathrm{SCHA}} = \frac{1}{\sqrt{\mathrm{M}_i \mathrm{M}_j}} \frac{\partial^2 \widetilde{\mathcal{F}}^{\mathrm{scha}}}{\partial \mathcal{R}_i \partial \mathcal{R}_j} \tag{1.62}$$

où $\widetilde{\mathcal{F}}^{\mathrm{scha}}$ correspond à l'énergie-libre du SCHA définie dans la section 2.5.1. Cette définition apporte des corrections aux IFC du système effectif, qui proviennent notamment d'ordres impairs à l'expansion de Taylor de la SBO. S'il a été supposé que cela s'appliquait également pour TDEP, on peut aisément montrer que la hessienne de l'énergie-libre est de toute façon égale à l'opposé des IFC du système effectif (eq.(1.26))

$$\mathcal{D}_{i,j} = -\frac{1}{\sqrt{\mathrm{M}_i \mathrm{M}_j}} \frac{\partial^2 \widetilde{\mathcal{F}}}{\partial \mathcal{R}_i \partial \mathcal{R}_j} \tag{1.63}$$

Ce signe moins provient du fait que contrairement à la méthode SCHA, où l'énergie-libre est minimisée, l'énergie-libre de TDEP est maximisée. En plus de permettre une interprétation des phonons imaginaires, cette proportionnalité permet de justifier l'utilisation de la matrice dynamique $\mathcal{D}$ pour calculer des phonons grâce à TDEP. Plus de détails sur les arguments issus de la théorie de la réponse linéaire permettant de justifier cette interprétation sont donnés dans les références [123–126].

Limite statique de la fonction de Green

Il est possible de montrer que TDEP permet d'obtenir *exactement* la limite statique de la fonction de Green phononique. Cette démonstration porte sur la relation entre les transformée de Kubo des fonctions de corrélations et les fonctions de Green en temps imaginaire $\mathcal{G}(\tau)$, et on reprendra ici les arguments ennoncés dans le travail de Morresi *et al* [116]. La fonction de Green phononique en temps imaginaire se définit comme

$$\mathcal{G}(\tau) = \sqrt{\mathbf{M}^{\mathrm{T}}\mathbf{M}}\mathrm{Tr}\left[\hat{\mathrm{T}} e^{-\hat{\mathrm{H}}\tau}\mathbf{u} e^{\hat{\mathrm{H}}\tau}\mathbf{u}\right] \tag{1.64}$$

où $\hat{\mathrm{T}}$ est l'opérateur d'ordonancement du temps, tandis que la transformée de Kubo de cette fonction de Green se note

$$\begin{aligned}\mathcal{G}^{\mathrm{Kubo}}(\tau) &= -\frac{\mathrm{k_B T}}{\mathcal{Z}}\sqrt{\mathbf{M}^{\mathrm{T}}\mathbf{M}}\int_0^\beta \mathrm{d}\lambda \mathrm{Tr}\left[\hat{\mathrm{T}} e^{-(\beta-\lambda)\hat{\mathrm{H}}}\mathbf{u} e^{-\lambda\hat{\mathrm{H}}}\mathbf{u}\right] \\ &= \mathrm{k_B T}\int_0^\beta \mathrm{d}\tau \mathcal{G}(\tau)\end{aligned} \tag{1.65}$$

En rappelant la transformée de Fourier inverse des fonctions de Green en temps imaginaire

$$\mathcal{G}(\omega_n) = \int_0^\beta e^{i\omega_n}\mathcal{G}(\tau) \tag{1.66}$$

où $\omega_n = \frac{2\pi n}{\beta}$ sont les fréquences de Matsubara pour les bosons, on remarque que la transformée de Kubo de la fonction de Green est proportionelle à la fonction de Green à la fréquence de Matsubara $\omega_0 = 0$, c'est à dire la fonction de Green statique

$$\mathcal{G}^{\mathrm{Kubo}}(\tau) = \mathcal{G}(0) \tag{1.67}$$

Selon la théorie quantique à N-corps, les excitations du système, ce qui correspond ici aux fréquences des phonons, sont données par les pôles de la fonction de Green. En rappelant la définition des transformée de Kubo des fonctions de corrélations statique, eq.(1.37), l'égalité précédente montre donc que diagonaliser l'inverse de

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mathcal{G}}^{\text{Kubo}}(\tau) &= \sqrt{\mathbf{M}^{\text{T}}\mathbf{M}}\text{K}_{\mathbf{uu}}(0) \\ &= \sqrt{\mathbf{M}^{\text{T}}\mathbf{M}}\langle\langle\mathbf{uu}\rangle\rangle \end{aligned} \tag{1.68}$$

permet d'obtenir la limite statique des excitations du système. Or la dérivation précédente a permis de montrer que les IFC de TDEP correspondent à l'inverse de la transformée de Kubo multiplié par $k_B T$ (eq. (1.51)). En divisant ces IFC par $\sqrt{\mathbf{MM}}$, la matrice dynamique $\boldsymbol{\mathcal{D}}$ de l'équation (1.61) correspond donc bien à l'inverse de la transformée de Kubo de la fonction de Green. En conséquence, les phonons obtenus par TDEP correspondent à la limite statique des phonons du vrai système.

1.2.5 Conclusion

Dans cette section, nous avons étendu le principe variationnel classique de TDEP au formalisme de la mécanique quantique. En se plaçant selon le formalisme des intégrales de chemin de Feynman, il a été montré qu'une version quantique de TDEP se construit sur un ajustement par moindres carrés utilisant les forces et déplacements des centroïdes du polymère effectif. Un point important de cette dérivation est qu'en prenant la limite classique, c'est-à-dire P = 1, on retrouve bien le TDEP classique de la section précédente. Cela permet de justifier l'utilisation de la méthode pour extraire des phonons anharmoniques à partir d'AIMD.

De plus, en posant les fondations d'un formalisme cohérent, cela ouvre la possibilité d'étendre la méthode de façon contrôlée. Par exemple, il serait intéressant de dériver les propriétés élastiques au moyen de l'énergie-libre $\widetilde{\mathcal{F}}$. Cependant, il faut rappeler que le formalisme construit ici est statique, et il serait intéréssant pour de futurs travaux d'étendre ce formalisme aux propriétés dynamiques. On notera qu'une telle dérivation a été proposée par Hellman *et al* [101] à partir de l'utilisation d'ajustement par moindres carrés d'IFC effectives d'ordres supérieurs à 2 et en appliquant la théorie des perturbations avec le Hamiltonien effectif ainsi construit[101]. Nous souhaitons donc redériver ce formalisme au moyen de l'énergie-libre comme effectué dans ce travail pour le potentiel harmonique effectif.

Maintenant qu'un formalisme cohérent a été construit pour étudier l'anharmonicité des solides, nous pouvons passer à l'application de cette méthode aux combustibles nucléaires. Le prochain chapitre portera ainsi sur la solution solide U-Mo, qui est un système pour lequel l'inclusion de l'anharmonicité est fondamentale pour en obtenir une bonne description.

Chapitre 2

Alliage Uranium-Molybdène

Sommaire

2.1 Présentation de l'alliage 88
2.1.1 État de l'art 89
Diagramme de phase 89
État fondamental de la solution solide U-Mo dans la phase γ 89
Propriétés vibrationelles de γ-U, bcc-Mo et γ-U–Mo à 20% Mo 90
Objectifs 94
2.2 Le role des propriétées vibrationnelles et du désordre dans la stabilisation à haute température de la phase γ de l'alliage Uranium-Molybdène 94
2.2.1 Paramètres des calculs 95
2.2.2 États fondamentaux 96
2.2.3 Spectres de phonons 97
Molybène 97
Uranium 98
U-Mo 99
2.2.4 Propriétés thermodynamiques 102
2.2.5 Propriétés élastiques 103
2.2.6 Conclusions 104
2.3 Stabilisation de la phase γ de l'uranium par l'ajout de molybdène à température ambiante 105
2.3.1 Résultats expérimentaux : désordre corrélé dans le système U_cMo_{1-c} 106
2.3.2 Structure théorique de l'alliage $U_{0.75}Mo_{0.25}$ 107
2.3.3 Effets du désordre sur les phonons 108
2.3.4 Conclusions 111

Dans le but de minimiser les risques de profilération, la recherche sur les combustibles nucléaires s'est concentrée sur la diminution de l'enrichissement de l'uranium [127]. Pour compenser le faible enrichissement de l'uranium (de l'ordre de 20%), les combustibles se doivent d'augmenter considérablement la quantité d'uranium fissile par unité de volume en comparaison des combustibles de la génération actuelle. Ainsi, du fait de leur haute densité en uranium comparé aux oxydes céramiques, les combustibles basés sur l'uranium métallique sont des candidats prometteurs pour la prochaine génération de réacteurs nucléaires. Le diagramme de phase de l'uranium se compose de trois allotropes : une phase orthorombique basse température α-U, une phase tétragonale β-U et une phase haute température cubique centrée (Body Centered Cubic) (BCC) γ-U [128]. La symétrie cubique de la phase γ-U lui permet de présenter les meilleurs propriétés métallurgiques pour l'ingénierie nucléaire parmi les trois allotropes [129]. Néanmoins, cette phase est instable à basse température. Afin d'obtenir un système présentant les symétries et propriétés de la structure γ pour les conditions d'utilisation, on allie généralement l'uranium avec un autre métal de structure BCC. Parmi les différents alliages considérés, on retrouve les systèmes U-Nb, U-Zr[130] et U-Mo[127]. Dans ce travail, nous nous intéresserons à l'alliage U-Mo, qui se trouve être l'un des plus prometteurs pour servir de base aux combustibles de prochaines générations grâce à sa capacité à maintenir la phase γ[127].

La première section nous permettra de présenter l'état de l'art des études sur ce système. Dans la deuxième section, nous utiliserons les méthodes présentées précédement, telles que les SQS, l'AIMD et TDEP, pour étudier les stabilisations thermodymaniques et mécaniques de l'alliage à haute température. Dans la troisième et dernière section, nous étudierons la phase BCC métastable de l'alliage à température ambiante, grâce à une comparaison de résultats théoriques et expérimentaux, en collaboration avec une équipe expérimentale de l'université de Bristol.

2.1 Présentation de l'alliage

2.1.1 État de l'art

Diagramme de phase

Le diagramme de phase du système U_xMo_{1-x}, est présenté sur la figure 2.1 (adapté de Yoo *et al* [131]). La phase qui nous intéressera dans ce travail est la phase γ-U-Mo, qui est une phase haute température, présentant la structure BCC. Expérimentalement, la solution solide γ-U-Mo est stable pour des températures allant de 900 à 1500K et des concentrations allant de 0 à 30-40% de molybdène. Pour des températures inférieures à 900K et des concentrations en Mo inférieures à ~ 30%, U-Mo se sépare en deux phases, un mélange de α-U et le composé stoichiométrique U_2Mo. Néanmoins, une phase ressemblant à la phase γ-U-Mo peut être stabilisée dans ces conditions en effectuant une trempe de la solution solide à haute température [132–134].

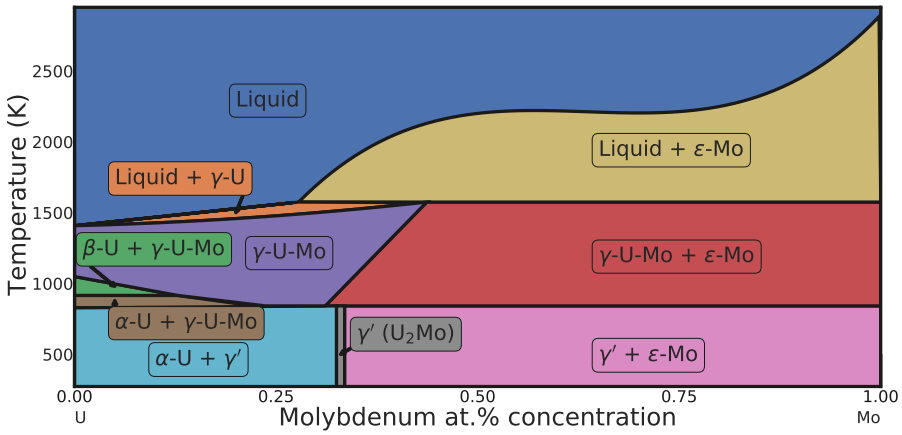


FIGURE 2.1 – Diagramme de phase de l'alliage U – Mo adapté de Yoo *et al* [131]

État fondamental de la solution solide U-Mo dans la phase γ

Dans la littérature, on trouve principalement deux études *ab initio* portant sur la stabilité thermodynamique de l'alliage U-Mo dans sa phase BCC. Cependant, ces deux études se concentrent sur l'état fondamental de l'alliage, sans prise en compte des effets de température.

La première étude, par Landa *et al* [135], compare des résultats obtenus à partir de l'Approximation du Potentiel Cohérent (Coherent Potential Approximation) (CPA) [136, 137] et de SQS. Pour les résultats utilisant la CPA, la structure électronique est calculée à partir d'une méthode Exact Muffin-Tin Orbital (EMTO) [138], sans prise en compte du couplage spin-orbite. Pour les SQS, les calculs sont effectués avec la méthode Full-Potential Linear Muffin-Tin Orbital (FPLMTO) [139], en incluant le couplage spin-orbite. Dans les deux cas, un potentiel d'échange et corrélation GGA est utilisé.

Pour la deuxième étude [140], les effets du désordre sont obtenus par une méthode de

Cluster Expansion (CE)[141, 142], tandis que les calculs de structure électronique utilisent une méthode Full-Potential Linearized Augmented-Plane-Wave (FPLAPW) [143].

Les résultats des deux études sont résumés sur la figure 2.2 qui présente l'énergie fondamentale d'excès. Cette quantité d'excès révèle une asymétrie en fonction de la concentration en molybdène, avec une stabilisation de la solution solide aux faibles concentrations. Si ces résultats sont cohérents avec le diagramme de phase expérimental (fig.2.1), on notera cependant que les effets de température sont négligés.

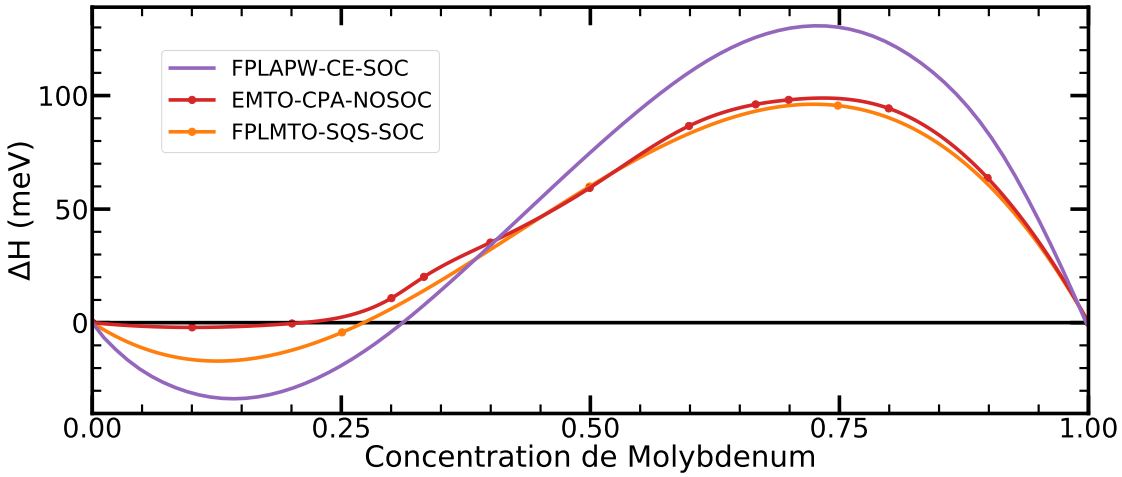


FIGURE 2.2 – Enthalpie d'excès de l'alliage uranium-molybdène dans la phase bcc, adapté de Alonso *et al* [140] pour le FPLAPW-CE-SOC, et de Landa *et al* [135] pour le FPLMTO-SQS-SOC et le EMTO-CPA-NOSOC

Propriétés vibrationelles de γ-U, bcc-Mo et γ-U–Mo à 20% Mo

Molybdène

On trouve dans la littérature de nombreuses études sur les propriétés vibrationelles du molybdène. En particulier, les mesures du spectre de phonons par diffusion inélastique de neutron à température ambiante [144] et à haute température [145] ont permis de réveler la présence de plusieurs anomalies qui sont absentes d'un métal bcc mono-atomique typique. Notamment, on retrouve un amollissement important au point de haute symétrie H ainsi qu'une absence de creux en $[2/3, 2/3, 3/2]$ de la branche acoustique longitudinale dans la direction H-P. On peut voir ces anomalies ainsi que leur évolution en température sur les spectres mesurés par Zarestky [145], representés sur la figure 2.3, où les positions des anomalies sont indiqués par des flèches.

Des calculs de structure électronique ont permis de mettre en évidence la nature électronique de ces anomalies. Ainsi, en utilisant la méthode de phonons gelés, Ho *et al* [146, 147] ont pu montrer que l'anomalie de la direction H-P est due à la directionnalité des liaisons électroniques apportée par les électrons d. En effet, les déplacements correspondant à ce mode conservent les distances interatomiques entre premiers voisins dans la direction (111). Pour une liaison isotrope, cette conservation de la distance entre premiers voisins entraine l'annulation des forces de restauration correspondantes, ce qui se traduit

par une diminution de la fréquence des phonons[148]. À l'inverse, pour le molybdène, la directionnalité des électrons *d* fait apparaître une force qui aide à restaurer les positions d'équilibre, de façon similaire à un semiconducteur avec liaisons covalentes [146], ce qui limite la diminution des fréquences. De même, avec ce modèle, l'amolissement de ce mode observé à haute température peut s'expliquer par une diminution de la directionnalité de la liaison à cause du désordre thermique [145].

Pour l'anomalie du point H, il faut se tourner vers la structure de bande électronique. Si de nombreuses théories ont été formulées pour expliquer sa présence, une explication communément acceptée de cette anomalie se base sur la présence d'interacions électron-phonon adiabatiques à travers une anomalie de Kohn [144, 149–151]. On retrouve en effet un nesting proche de la surface de Fermi [150], c'est-à-dire que plusieurs parties de la surface de Fermi peuvent être reliées par une translation d'un vecteur d'onde **q** d'un phonon. Plusieurs indices supportent l'importance de ce nesting de la surface de Fermi pour l'explication de l'anomalie, telles que la sensibilité de l'amplitude de l'anomalie au smearing électronique pour les calculs de DFPT, et son évolution en fonction de la pression [149].

Du côté *ab initio*, on recense de nombreux travaux sur les propriétés vibrationelles du molybdène, utilisant des méthodes variées telles que les phonons gelés [146, 147], la DFPT [149, 152, 153] ou encore des méthodes de différences finies [154, 155]. Ces travaux ont montré que l'approximation harmonique permet d'obtenir des résultats en accord avec l'expérience, sous réserve d'une attention particulière aux paramètres électroniques comme le smearing électronique [149]. On peut noter cependant que dans ces travaux, les effets de température ne sont inclus que par le biais de la QHA, qui ne prend en compte que les effets extrinsèques de la température. Un exemple de spectre théorique, provenant de Lysogorskiy [154], où les IFC sont calculées par différences finies, est présenté sur la figure 2.3.

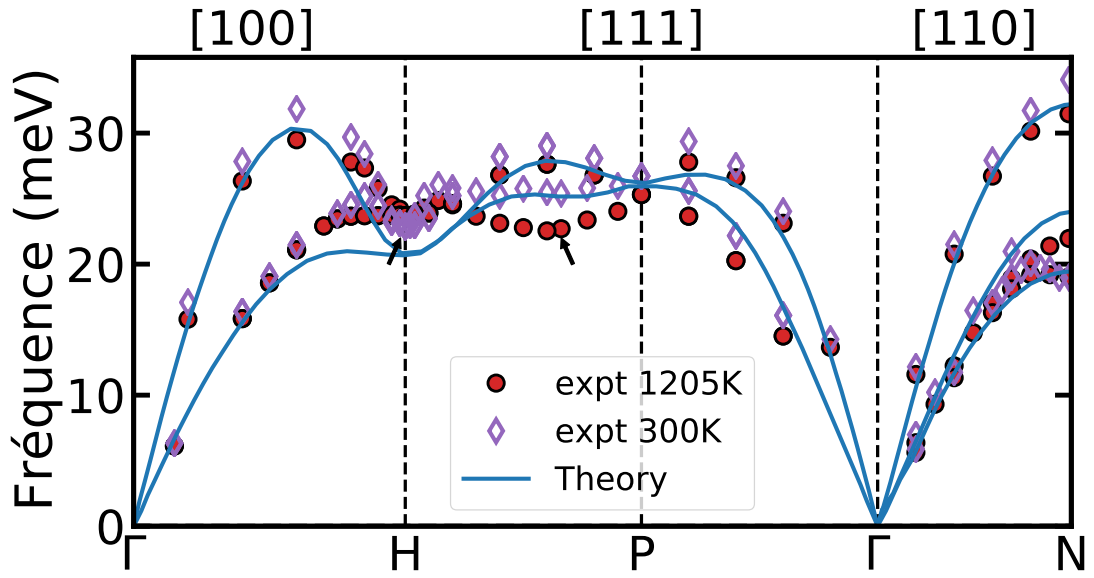


FIGURE 2.3 – Spectre de phonons expérimental du molybdène à 300K (diamants violets) et 1203K (ronds rouges), adapté de Zarestky *et al* [145] comparés aux résultats théoriques utilisant la DFT et l'approximation harmonique par Lysogorskiy [154]. Les flèches indiquent les anomalies présentes comparées à un spectre bcc typique.

Uranium

Si la dynamique des réseaux de la phase α de l'uranium a beaucoup été étudiée, on retrouve en revanche assez peu de travaux portant sur celle de la phase γ. Comme expliqué dans l'introduction de ce chapitre, la phase γ de l'uranium est une phase que l'on retrouve à haute température, et qui présente une instabilité dynamique à basse température. Cette instabilité se retrouve en particulier sur le spectre de phonons, sur lequel on obtient de nombreux modes imaginaires si les calculs sont effectués à 0K, comme on peut le voir sur la figure 2.4. Du fait de cette instabilité, l'approximation harmonique n'est pas adaptée à la description de cette phase, et les quelques travaux portant sur la dynamique du réseau pour ce matériau ont utilisé des méthodes adaptées aux systèmes très anharmoniques.

En premier lieu, on notera des travaux de Söderlind *et al* [156] utilisant la méthode de Self-Consistent *Ab Initio* Lattice Dynamics (SCAILD) [86, 87]. SCAILD est l'une des premières méthodes permettant d'appliquer le SCHA avec la DFT. En terme de méthode *ab initio*, ils utilisent le FPLMTO en incluant le couplage spin-orbite, un volume théorique de 29.85 $å^3$/at et une supercellule $3 \times 3 \times 3$, soit 27 atomes dans la boîte de simulation.

Une deuxième étude réalisée par Bouchet et Bottin [157] utilise la méthode TDEP pour calculer les phonons de l'uranium à plusieurs températures et volumes. Cette étude permet de montrer que la DFT couplée à TDEP permet de décrire la stabilisation dynamique de la phase γ de l'uranium, les résultats montrant des fréquences passsant d'imaginaires à réelles avec la température.

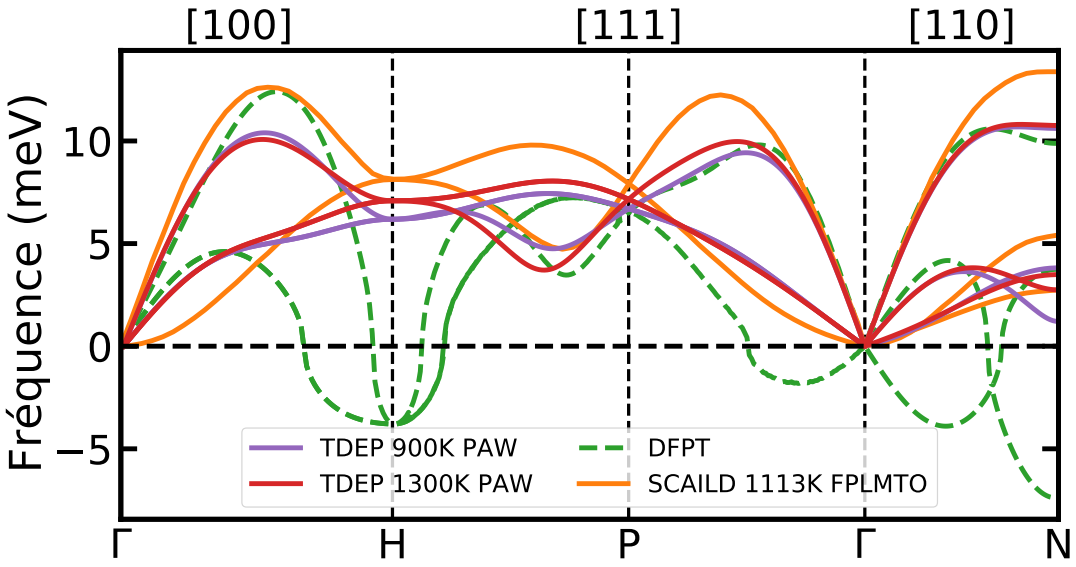


FIGURE 2.4 – Phonons de la phase γ de l'uranium, calculés de trois manières différentes. Les spectres calculés à partir de la DFPT et de TDEP proviennent de Bouchet *et al* [157], tandis que le spectre calculé à partir de SCAILD est extrait de Söderlind *et al* [156]

Les spectres de phonons obtenus dans ces deux études sont comparés sur la figure 2.4. Cette figure montre qu'en premier lieu, les deux méthodes sont capables de décrire la stabilisation dynamique à haute température de la phase γ de l'uranium. De plus, les spectres obtenus ont une forme globale assez similaire, présentant notamment dans les deux cas un creux au point H, ce qui est pourtant assez rare pour un élement BCC mono-atomique. Néanmoins, l'amplitude des fréquences diffère entre SCAILD et TDEP,

les phonons de la première méthode ayant en moyenne des fréquences plus élevées. De plus, on peut noter que certaines branches acoustiques du spectre calculé avec SCAILD sont non-linéaires ou particulièrement molles, ce qui est atribué par les auteurs de l'étude à une supercellule trop petite, des interactions phonons-phonons mal décrites par SCAILD ou une description DFT de l'uranium imprécise.

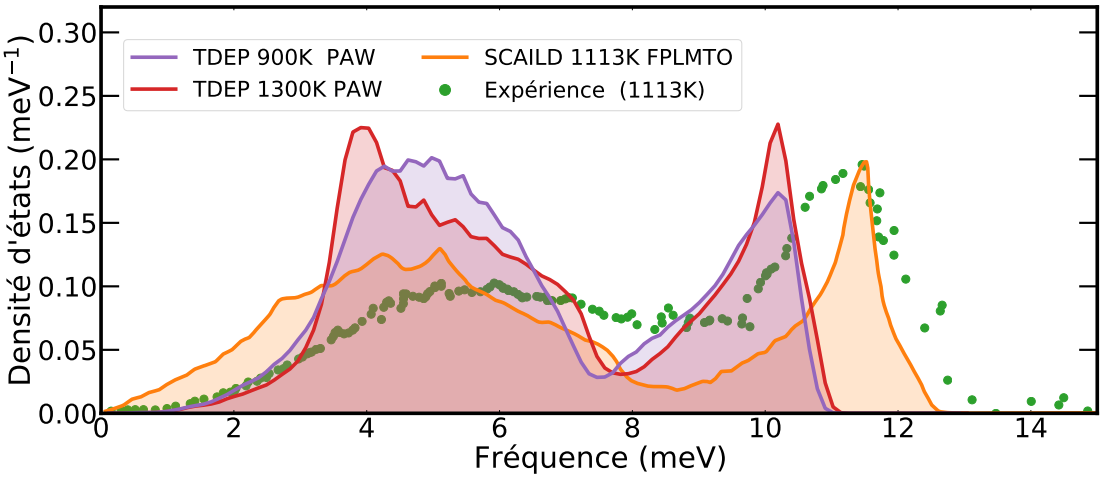


FIGURE 2.5 – DOS vibrationelle de l'uranium dans la phase γ.

Du côté expérimental, on ne retrouve aucune mesure de dispersion de phonons mais la DOS vibrationelle de l'uranium a été mesurée par Manley *et al* [158] pour plusieurs températures. Ces travaux permettent d'effectuer une comparaison entre expérience et résultats théoriques. La figure 2.5 permet ainsi de montrer que SCAILD obtient une DOS plus proche de l'expérience que TDEP. En particulier, le deuxième pic de la densité d'état, vers une fréquence de 12 meV pour SCAILD et les résultats de Manley, tandis que TDEP prédit ce deuxième pic aux alentours de 10 meV. Il est important de noter cependant que SCAILD est une méthode basée sur le SCHA, qui est connue pour surestimer les fréquences pour les systèmes fortements anharmoniques. TDEP n'ayant en théorie pas ce problème, il est possible que la différence entre TDEP et les résultats expérimentaux soit due à un problème de description de la structure électronique de l'uranium. Cela signifierait que le bon accord entre l'expérience et SCAILD provienne d'une compensation d'erreur grâce à la surestimation des fréquences de l'approximation SCHA.

Néanmoins, malgré ces erreurs quantitatives dans la description des phonons par TDEP, ces études permettent tout de même de montrer que la méthode est capable de faire une description au moins qualitative du système.

$\mathbf{U_{0.80}Mo_{0.20}}$

S'il n'existe pas de mesure expérimentale de la dispersion de phonon de l'uranium dans sa phase BCC, une dispersion a été mesurée récemment dans cette phase stabilisée à température ambiante par 20% de molybdène. Ces mesures sont reproduites sur la figure 2.6. On soulignera que la forme globale du spectre de phonons obtenu est assez proche de celle obtenue théoriquement pour l'uranium en phase γ.

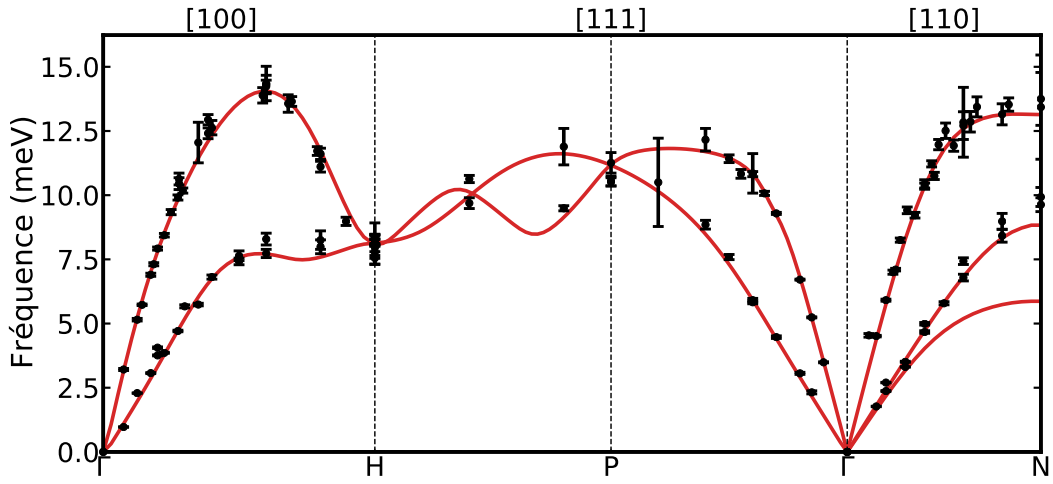


FIGURE 2.6 – Dispersion de phonons d'U-Mo expérimental, mesurée par diffraction X inélastique, adapté de Brubaker *et al* [159]. Les traits pleins sont issus d'un fit des données expérimentales selon un modèle de Born Von-Karman.

Objectifs

Le résumé de la littérature que nous venons de faire permet de montrer que la DFT, couplée à TDEP pour inclure les effets anharmoniques, permet de décrire au moins de façon qualitative la phase haute température γ de l'uranium. La DFT est-elle capable de décrire la stabilité dynamique et thermodynamique de la phase BCC de la solution solide uranium-molybdème à haute température? Peut-on reproduire la stabilisation dynamique de cette phase à température ambiante par ajout de molybdène? Quels sont les mécanismes derrière ces stabilisations?

Nous tenterons de répondre à ces questions dans la suite de ce chapitre.

2.2 Le role des propriétées vibrationnelles et du désordre dans la stabilisation à haute température de la phase γ de l'alliage Uranium-Molybdène

Dans cette première section, nous nous intéressons à la stabilité à haute température de l'alliage U-Mo dans la phase BCC. Dans les conditions étudiées ici, la phase γ de l'uranium est dynamiquement stable. À l'aide d'AIMD, le but de cette section est de comprendre les effets de l'ajout de molybdène dans de l'uranium sur les propriétés thermodynamiques, mécaniques et vibrationelles de la phase γ haute température. En particulier, on montrera que le désordre apporté par le molybdène a des effets considérables sur le comportement vibrationel du système. Les propriétés thermodynamiques sont de fait impactées par ces effets, baissant significativement la stabilité thermodynamique de la solution solide à haute température. Enfin, on montrera que la concentration en molybdène modifie les propriétés mécaniques de la phase γ, en augmentant notamment la stabilité mécanique de l'alliage en comparaison de l'uranium pur.

2.2.1 Paramètres des calculs

Pour les calculs DFT, le terme d'échange et de corrélation est traité par l'approximation de la GGA, en utilisant la paramétrisation PBE [25]. Le formalisme PAW [27] est utilisé, avec des pseudopotentiels générés à l'aide du code ATOMPAW [160, 161]. Pour les deux éléments, 14 électrons sont considérés dans la valence et des rayons de coupure de 2.20 et 2.85 Bohr sont utilisés pour le molybdène et l'uranium, respectivement. Cela permet d'utiliser une énergie de coupure de 544 eV pour l'expansion en onde plane. De plus, les effets relativistes étant importants dans l'uranium, le couplage spin-orbite est inclu dans la description de la structure électronique.

Les supercellules utilisées pour les calculs DFT et l'AIMD sont de $4 \times 4 \times 4$ la cellule conventionnelle, ce qui représente 128 atomes. Pour de telles supercellules, des tests préliminaires ont permis de montrer que le point Γ est insufisant pour une description de la dispersion de phonons du molybdène. En conséquence, une grille de points $\mathbf{k}$ de Monkhorst-Pack de $2 \times 2 \times 2$ est utilisée.

Le désordre des solutions solides est représenté à l'aide de la méthode des SQS [47], en prenant en compte les corrélations à 2 atomes dans toute la supercellule et à 3 et 4 atomes en allant jusqu'aux seconds voisins. L'ajustement des corrélations sur un système complètement désordonné a été effectué avec le code ATAT [48, 142]. Trois concentrations sont considérées dans ce travail : 25%, 50% et 75% de molybdène. Pour justifier l'utilisation de SQS, ce qui sous-entend de négliger les effets de corrélations d'occupation des sites, on notera que l'on se place à haute température, où ces effets deviennent négligeables. De plus, des mesures par diffusion de rayons X ne suggèrent aucun ordre chimique lorsqu'un échantillon est synthétisé par déposition à 1000K [162].

Les simulations AIMD ont été effectuées sur une durée comprise entre 5 et 10 ps, afin d'obtenir un échantillonage suffisant. Dans le but d'échantilloner l'ensemble canonique, un thermostat de Langevin est ajouté aux équations du mouvement, avec un pas de temps

de 1.5 fs. Mis à part les résultats se rapportant aux états fondamentaux, donc à 0K, tous les calculs effectués ici sont à une température de 900K.

2.2.2 États fondamentaux

Afin d'obtenir l'état fondamental pour les différentes concentrations de molybdène, deux méthodes ont été utilisées. Dans la première méthode, l'énergie fondamentale est calculée pour plusieurs volumes en gardant les positions idéales d'une structure BCC, afin d'ajuster un modèle de Birch-Murnaghan du troisième ordre. La deuxième méthode consiste à relâcher les positions et volumes à l'aide d'un algorithme de Broyden. Cette deuxième méthode est en principe plus juste car elle permet de prendre en compte les effets de courte-portée du désordre.

Les résultats, avec ou sans inclusion du couplage spin-orbite, sont présenté sur la figure 2.7 Dans le cas sans relaxation, les résultats sont cohérents avec les énergies d'excès de

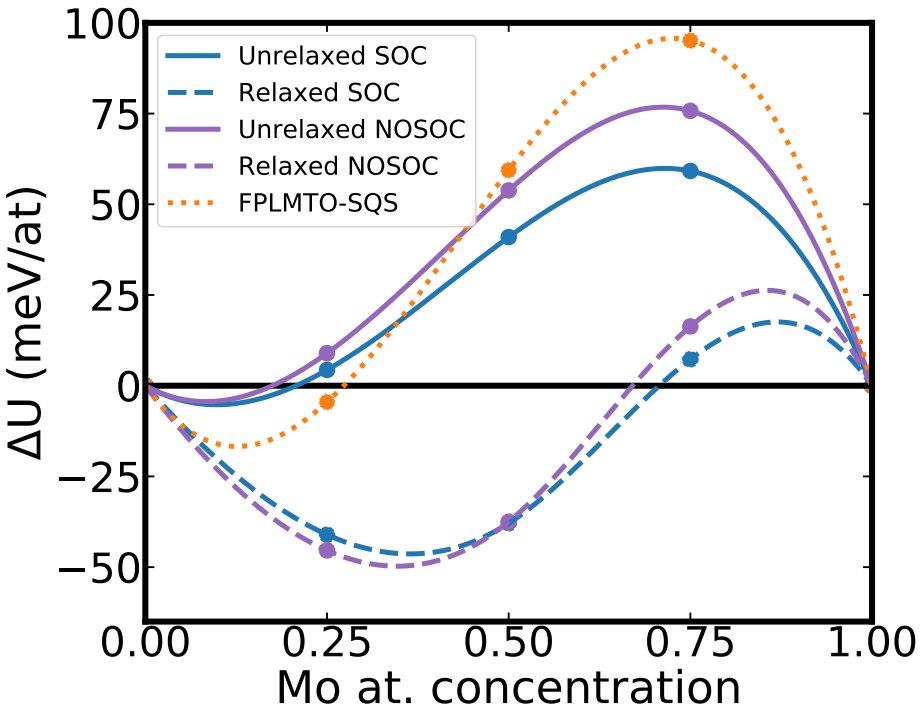


FIGURE 2.7 – Évolution de l'énergie fondamentale d'excès en fonction de la concentration. Les lignes pleines (pointillés) sont les résultats avec (sans) relaxation des SQS. Les lignes bleus (violettes) sont les résultats avec (sans) inclusion du couplage spin-orbite. Les résultats FPLMTO-SQS, en orange, sont extraits de Landa *et al* [135]

la littérature [135, 140], avec une forte assymétrie en fonction de la concentration. Pour les faibles concentrations en Mo, $\Delta\mathcal{U}$ est négatif, et un changement de signe s'effectue à environ 25% de molybdène. L'inclusion du SOC ne change pas la forme de $\Delta\mathcal{U}$ mais diminue sa valeur pour les hautes concentration de Mo. Cette diminution s'explique par le fait que les effets du SOC sont plus importants pour l'uranium que pour le molybdène.

L'effet de la relaxation sur le $\Delta\mathcal{U}$ est très important et consiste en une baisse significative de $\Delta\mathcal{U}$, pouvant aller jusqu'à 90 meV. La structure relaxée est sur-stabilisée, ce qui entraîne une forte réduction du gap de miscibilité. Cependant, cette stabilisation s'explique par

un déplacement des atomes loin des positions de haute-symétrie de la structure BCC. Ce phénomène a été observé dans le système similaire qu'est γ U-Zr [163], et on peut conclure de manière analogue que la phase BCC de U-Mo est instable à 0K.

Or, dans ce travail, on s'intéresse aux propriétés à 900 K de la structure BCC. En conséquence, comme dans les travaux de Xie *et al* sur U-Zr [163], on utilisera pour la suite l'énergie de la phase sans relaxation.

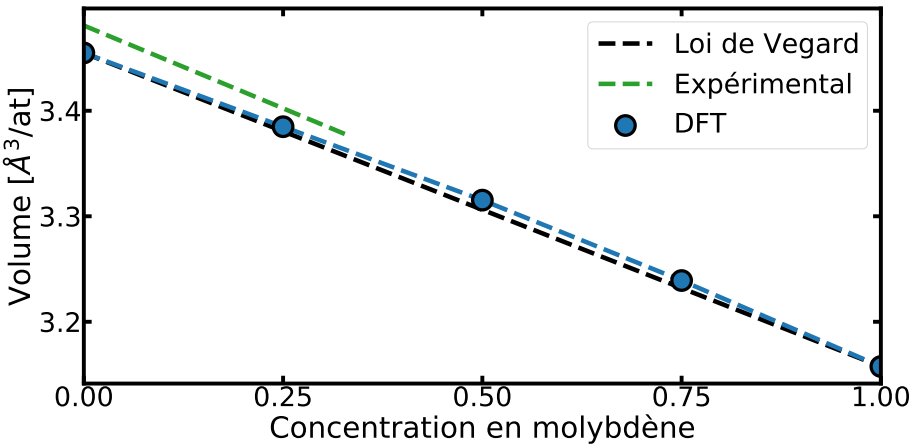


FIGURE 2.8 – Paramètre de maille de $U_{1-c}Mo_c$ en fonction de la concentration en molybdène. Les traits tirés noir correspondent à la loi de Vegard, tandis que les traits tirés verts correspondent à la loi proposée par [164].

La figure 2.8 montre l'évolution du paramètre de maille de la solution solide γ-U-Mo en fonction de la concentration en molybdène telle que calculée dans ce travail. La courbe calculée par DFT est très proche de la loi de Vegard, qui prédit une évolution linéaire du paramètre de maille de l'alliage sur toute la concentration. Expérimentalement, il est recommandé [165] d'utiliser pour le paramètre de maille de $U_{1-c}Mo_c$ la forme linéaire $a_0 = 3.4808 - 0.00314c$ [164].

2.2.3 Spectres de phonons

Molybène

Les spectres de phonons calculés avec TDEP à 300 et 900 K pour le molybdène sont comparés aux résultats expérimentaux sur la figure 2.9. Globalement, les phonons théoriques sont en excellent accord avec ceux expérimentaux. En effet, TDEP parvient à reproduire les anomalies du spectre de Mo, notamment le mode H mou et l'absence de creux pour le mode LA 2/3 [111]. De plus, l'évolution en température de ces anomalies est bien respectée, avec des variations comparables à celles observées expérimentalement. Cet excellent accord met en évidence la capacité de TDEP à décrire les effets de la température sur un spectre de phonons complexe et valide ainsi l'utilisation de la méthode.

Néanmoins, on peut relever de légères différences, notamment une absence d'amolissement proche du point N ainsi que les variations proches du point H qui sont mal décrites par les résultats théoriques. Afin d'expliquer l'origine de ces différences, des calculs de phonons à l'aide de la DFPT ont été effectués, et dans ce cadre, ces caractéristiques sont bien reproduites. Cependant, si on utilise le même rayon de coupure pour les IFC calculées

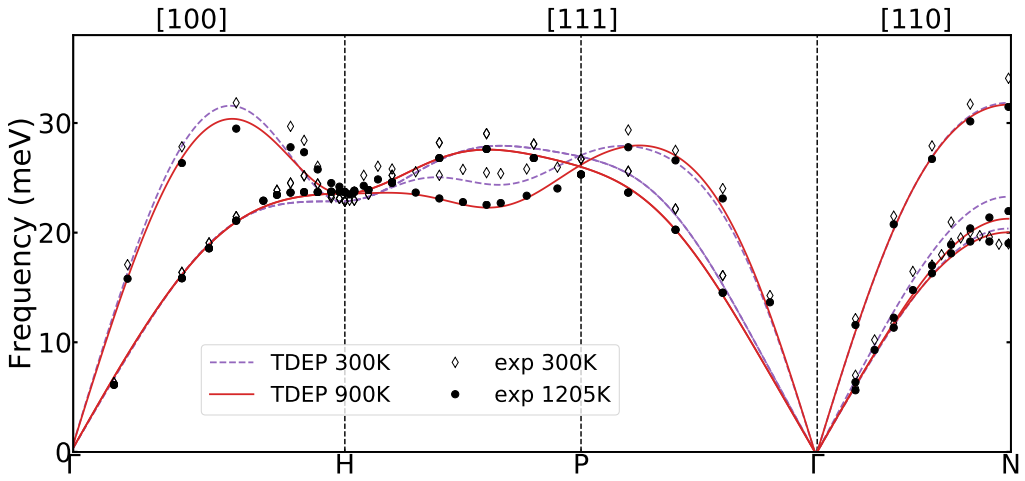


FIGURE 2.9 – Dispersion de phonons du molybdène calculées avec TDEP et comparés aux résultats expérimentaux de Zaretsky.

avec la DFPT, ces caractéristiques disparaissent, et la forme du spectre ressemble à celle de TDEP. Nous pouvons aussi noter que les phonons du molybdène calculés par différences finies [154] présentent les mêmes types d'imprécisions que ceux obtenues par TDEP (voir fig.2.3. Cela nous permet de conclure que ces différences entre résultats théoriques et expérimentaux proviennent d'une limitation de la taille de boîte de simulation.

Uranium

Concernant l'uranium, les résultats de ce travail, obtenus avec une grille de point **k** $2 \times 2 \times 2$, sont similaires à ceux obtenus précédement en utilisant seulement le point Γ. Le spectre est présenté en figure 2.10 et comparé à celui de la DFPT [157] à 0K. On notera en particulier que le spectre à 900 K ne présente aucun mode imaginaire, ce qui traduit la stabilisation dynamique de la phase en température. Notons tout de même que le mode acoustique transverse dans la direction Γ-N est relativement mou du fait que l'AIMD est effectuée à une température proche de celle de la transition $\beta - \gamma$ (K).

Un point important à remarquer est que les phonons de l'uranium s'étendent sur une plage de fréquences 3 fois plus faible que celle du molybdène ($\sim$ 10 meV contre $\sim$ 30 meV). Cela vient du fait que la masse atomique de l'uranium est environ 3 fois celle du molybdène. Comme nous le verrons pour U-Mo, une telle différence a des conséquences significatives pour un alliage.

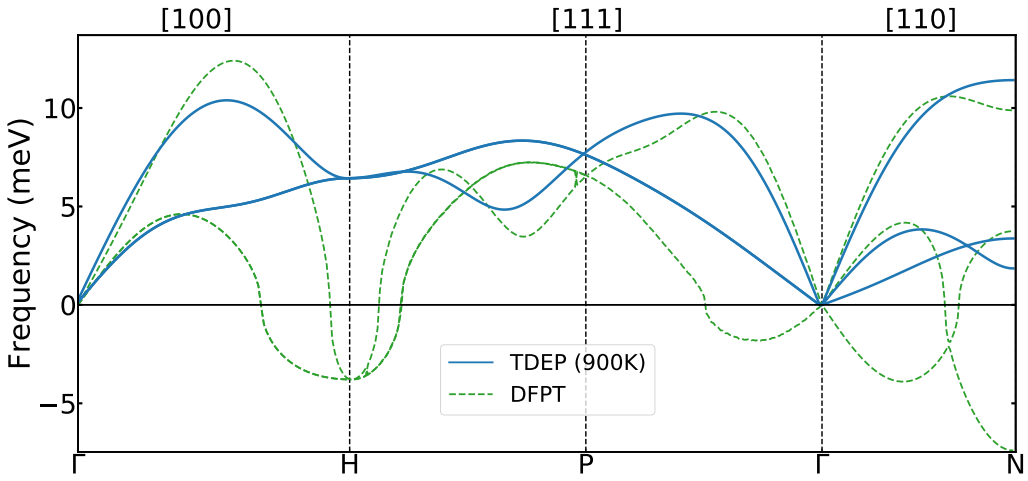


FIGURE 2.10 – Dispersion de phonons de l'uranium calculés à 900K avec TDEP et dans l'approximation harmonique avec la DFPT.

U-Mo

Le but de ce travail est d'étudier les effets du désordre sur la stabilisation de la solution solide $U_c\ Mo_{1-c}$. Afin de mettre en avant ces effets, trois méthodologies ont été mises en place pour calculer les phonons. Dans les trois cas, l'approche SIFC est utilisée, c'est-à-dire que les symétries de la structure sous-jacente sont imposées sur les IFC avant l'extraction, avec cependant des variations permettant d'ajuster la prise en compte du désordre :

- VCA : Les IFC ont les symétries de la structure sous-jacente, et les phonons sont extraits sur la structure symétrisée. Cela revient à moyenner les effets du désordre dans une vision champ-moyen.
- SIFC-MD : Les IFC ont les symétries de la structure sous-jacente, cependant les phonons sont extraits sur la supercellule en restaurant les différents types d'atomes. Cela revient à prendre en compte les effets du désordre massique (MD pour Mass-Disorder).
- SIFC-MDTD : Les IFC ont les symétries de la structure sous-jacente, mais en prenant en compte les types d'atomes dans les interactions. Ainsi, des interactions U-U, U-Mo et Mo-Mo sont distinguées aux niveau des IFC. Les phonons sont ensuite extraits sur la supercellule, en prenant en compte le désordre. Cela revient à prendre en compte les effets du désordre massique, ainsi qu'une partie du désordre des IFC (MDTD pour Mass-Disorder Type-Dependent).

Dans les deux dernières approches, une fois les IFC extraites, une supercellule de plus grande taille est construite, et les IFC sont introduites dans cette supercellule. La DOS vibrationelle est ensuite calculée à partir de cette supercellule, ce qui permet d'effectuer une moyenne sur le désordre. Les différentes approches sont schématisées sur la figure 2.11.

Les DOS vibrationelles obtenues avec ces méthodes sont présentées sur la figure 2.12.

En moyennant la structure, la VCA reconstruit un cristal idéal, de sorte que les DOS présentent une structure piquée, similaire aux DOS de l'uranium et du molybdène, mais avec des fréquences dans des plages intermédiaires. L'inclusion du désordre massique, par

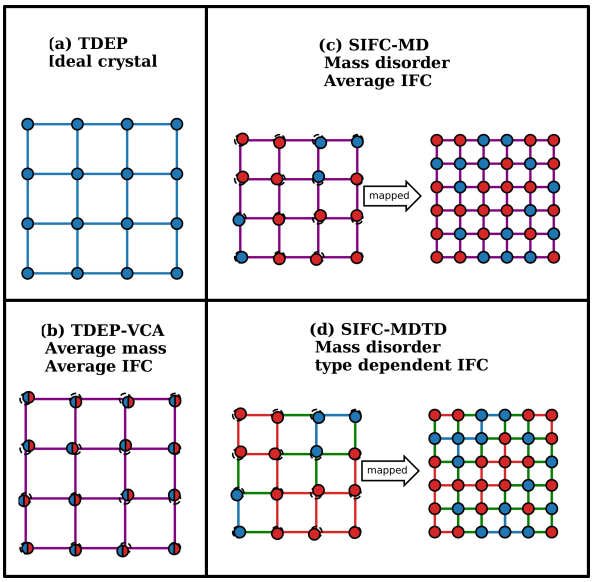


FIGURE 2.11 – Représentation schématique des approches utilisées pour calculer les IFC. Les ronds représentent des atomes, avec une couleur par type d'élément, tandis que les traits pleins représentent les interactions interatomiques. (a) TDEP pour un cristal idéal. (b) TDEP avec l'approche VCA (c) TDEP avec l'approche SIFC-MD. (d) TDEP avec l'approche SIFC-MDTD.

le biais du SIFC-MD, entraîne une séparation des DOS en deux domaines de fréquences : un domaine basses-fréquences, dominé par les excitations de l'uranium et un domaine hautes-fréquences, dominé par les excitations du molybdène. En considérant l'inclusion du désordre dans les IFC avec le SIFC-MDTD, cette séparation est accentuée, avec les contributions de l'uranium (du molybdène) aux DOS décalées vers des fréquences plus basses (hautes). Ce décalage est particulièrement visible sur $U_{0.75}Mo_{0.25}$ où ce désordre permet l'apparition d'un gap dans la DOS. Néanmoins, les fréquences de l'uranium restent ici plus élevées que pour l'uranium pur. L'observation opposée peut se faire pour le molybdène, où les fréquences sont plus faibles comparées à celles du molybène pur. On peut attribuer cette différence à deux phénomènes. Premièrement, en diminuant le paramètre de maille du solide (voir fig.2.8), l'ajout de molybdène dans $U_{1-c}Mo_c$ a des effets similaires à la pression (positive pour l'uranium et négative pour le molybdène). De plus, l'environnement atomique local composé de Mo pour U (de U pour Mo) peut avoir un effet de durcissement (d'assouplissement) sur les IFC et donc à la hausse (baisse) sur les fréquences.

Outre cette séparation des DOS projetées, l'inclusion du désordre dans les phonons entraîne un élargissement des pics en comparaison de la VCA. Cet élargissement peut être associé aux larges temps de vie observés expérimentalement dans la dispersion de $U_{0.8}Mo_{0.2}$, que l'on peut attribuer à la brisure de symétrie causée par le désordre [166]. On notera que pour $U_{0.75}Mo_{0.25}$, la contribution en forme de deux pics élargis pour la contribution de l'uranium à la DOS est cohérente avec les mesures par diffusion inélastique de rayons X obtenues par Brubaker *et al* [159] sur $U_{0.8}Mo_{0.2}$.

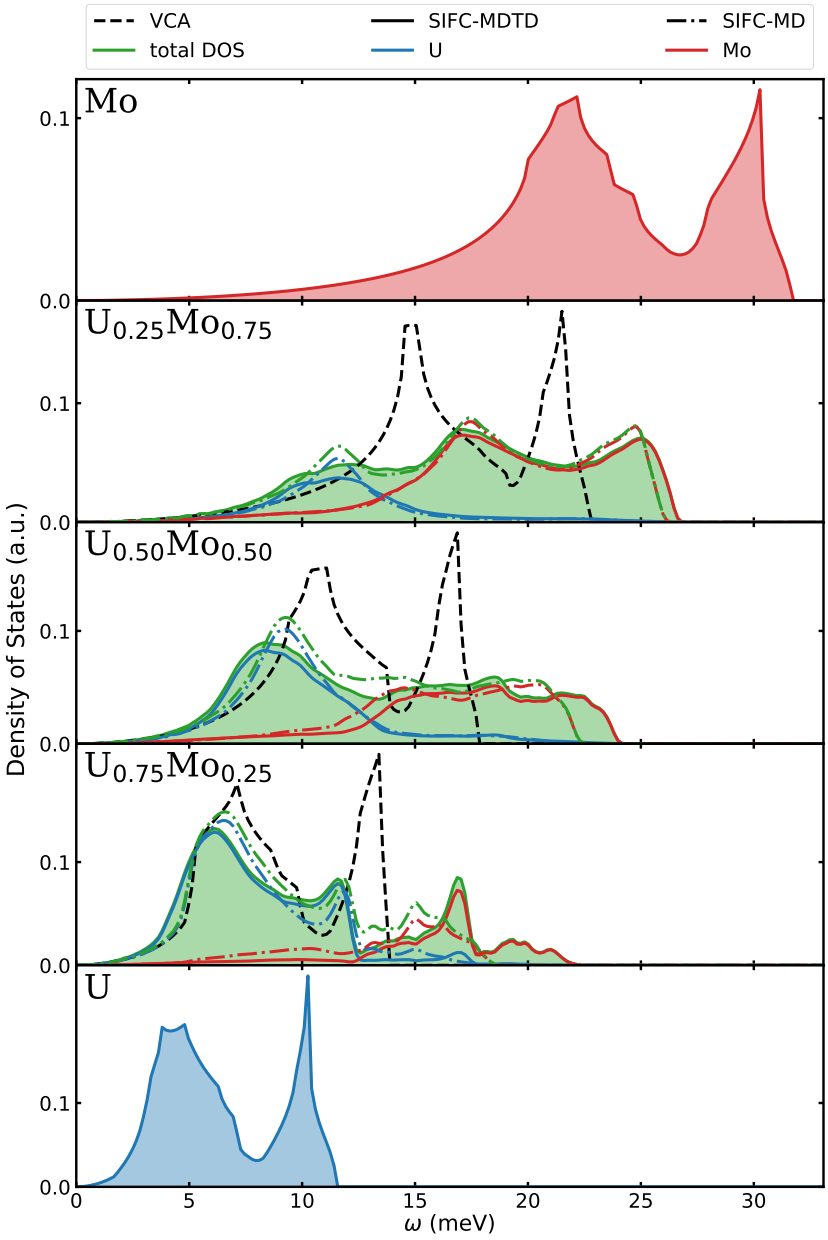


FIGURE 2.12 – DOS vibrationelles de U_cMo_{1-c} à 900K en fonction de la concentration en molybdène.

2.2.4 Propriétés thermodynamiques

À partir des phonons des diférentes concentrations en Mo, la contribution vibrationelle à l'énergie libre peut être calculée.

Afin d'évaluer les effets des vibrations sur l'énergie libre, la figure 2.13 présente l'évolution de la contribution entropique à l'énergie libre d'excès $-T\Delta\mathcal{S} = -T(\Delta\mathcal{S}_{\text{conf}} + \Delta\mathcal{S}_{\text{vib}})$ en fonction de la concentration en molybdène pour les différents niveaux d'approximation et pour une température de 900K.

Dans l'approche VCA, pour laquelle les effets du désordre sont moyennés, la contribution entropique n'est que modéremment modifiée par rapport au cas où seule l'entropie de configuration est prise en compte. Au mieux, une différence de ~ 5 meV est observée, avec une diminution de la contribution pour les hautes concentration en molybdène (> 60%). Cependant, l'inclusion du désordre à partir des approches SIFC entraîne une augmentation de $-T\Delta\mathcal{S}$ pour l'ensemble des concentrations. Les effets peuvent aller jusqu'à 12 meV pour SIFC-MD et 19 meV pour SIFC-MDTD. Une telle différence peut avoir un impact significatif sur la température de stabilisation de la phase γ.

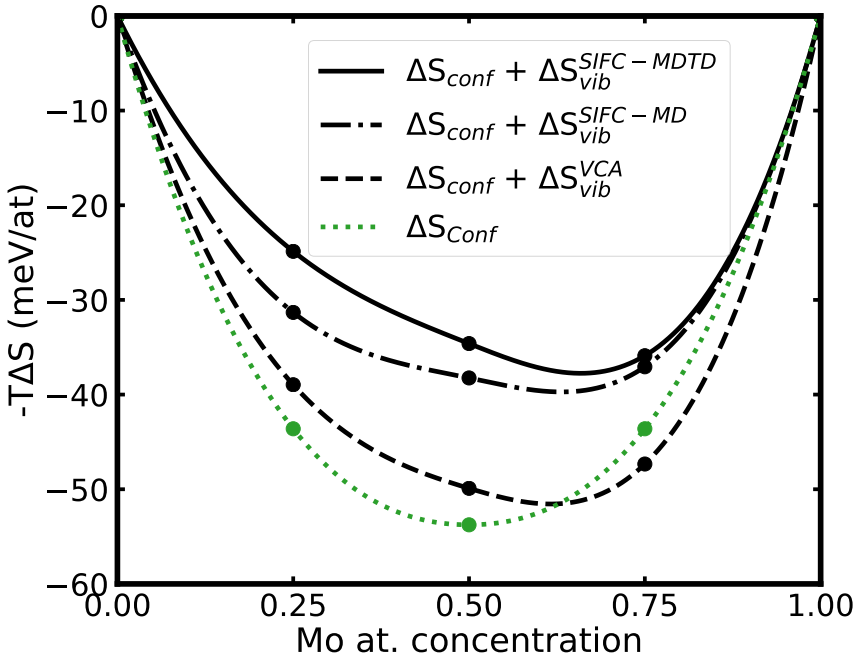


FIGURE 2.13 – Évolution de l'entropie d'excès en fonction de la concentration en molybdène à 900K.

En additionant $\Delta\mathcal{U}$ (fig. 2.7) à $-T\Delta\mathcal{S}$ (fig.2.13), on obtient l'énergie libre d'excès $\Delta\mathcal{F}$ à 900K. Cette énergie libre d'excès est tracée sur la figure 2.14, et est comparée à l'énergie fondamentale d'excès. L'ajout des effets de température entraîne un déplacement de l'énergie libre vers des énergies plus basses entre 0 and 900K. De plus, l'assymétrie de l'énergie libre d'excès est conservée, ce qui est cohérent avec la présence d'un gap de miscibilité dans le système U_cMo_{1-c}. Cependant, il est important de noter que ce déplacement de l'énergie libre d'excès est limité par la contribution vibrationelle. Ainsi, U-Mo est un exemple d'alliage où les effets vibrationels sont significatifs, avec $\Delta\mathcal{S}_{\text{vib}} \approx \Delta\mathcal{S}_{\text{conf}}/2$. Une telle influence de l'entropie de vibration dans l'entropie d'excès est relativement rare. Par exemple, dans une revue concernant l'entropie d'excès [167] de plusieurs alliages binaires, seul un système ($Pt_{0.8}Ru_{0.2}$) présente une contribution de l'entropie d'excès aussi

importante.

À partir de l'énergie libre d'excès, et en utilisant la méthode des tangentes communes, il est possible d'obtenir la concentration à partir de laquelle le système se sépare en plusieurs phases. Ainsi, on obtient des concentrations limites de 28% Mo ($\Delta\mathcal{S}_{\text{conf}}$), 26% Mo (VCA), 23% Mo (SIFC-MD) et 22% (SIFC-MDTD). Ces valeurs sont à comparer à la valeur expérimentale de ~ 33% [164]. Plusieurs phénomènes peuvent expliquer cette différence de résultat. Le plus important vient probablement du fait que l'énergie fondamentale d'excès ne prend pas en compte les effets de relaxation de la phase γ de U-Mo à 0K. Par ailleurs, la précision de la méthode des tangentes communes peut être fortement impactée par les variations de la courbe d'énergie libre d'excès. Ainsi, en extrapolant cette courbe à partir de seulement 5 points, la précision de la température de transition est limitée. Enfin, on pourra mentioner le problème de la structure électronique de l'uranium et de ses alliages, qui est actuellement débattu dans la littérature [163, 168]. Néanmoins, les résultats montrent clairement la stabilisation de la solution solide avec la température, et la limitation de cette stabilisation par la contribution vibrationelle.

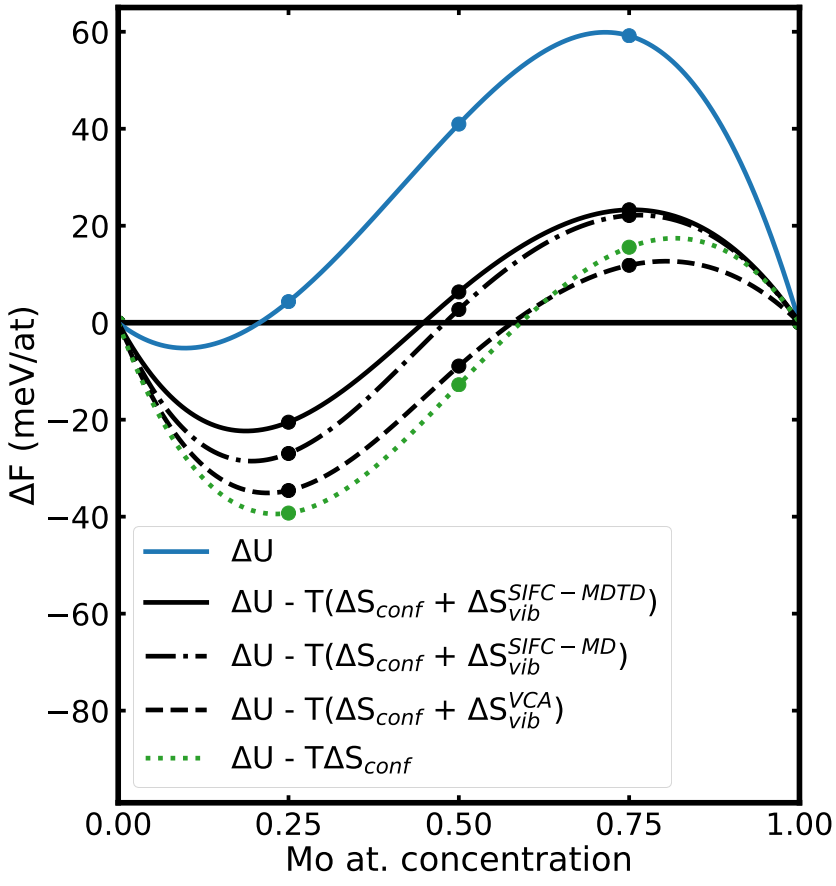


FIGURE 2.14 – Évolution de l'énergie libre d'excès en fonction de la concentration en molybdène.

2.2.5 Propriétés élastiques

Les IFC effectives permettent de calculer les propriétés élastiques pour les différentes concentrations, tout en prenant en compte les effets de la température. Pour les solutions

solides, les trois types d'approximation donnent des valeurs similaires pour les composantes du tenseur de raideur. Cette similarité peut être attribuée à la nature longue-portée des propriétés élastiques ainsi qu'à l'indépendance des IFC et constantes élastiques vis à vis des masses atomiques.

Les résultats pour les différentes compositions, calculés selon la formulation de Hill et utilisant les IFC obtenues par la méthode SIFC-MDTD, sont présentés dans la table 2.1 et comparés aux résultats expérimentaux du molybdène [169], de l'uranium [131], de $U_{0.75}Mo_{0.25}$ [170] et de $U_{0.8}Mo_{0.2}$ [159].

Les résultats théoriques sont en bon accord avec l'expérience, excepté pour les constantes élastiques du molybdène, ce qui peut être attribué à la nature longue-portée des constantes élastiques, qui nécessitent en conséquence des grandes supercellules pour converger [171].

TABLEAU 2.1 – Propriétés élastiques (en GPa) de U-Mo pour plusieurs concentrations. Les valeurs issues de ce travail (en gras) sont calculées en utilisant les moyennes de Hill avec les IFC obtenues par la méthode SIFC-MDTD.

		Constantes élastiques				Modules d'élasticités		
Composition	Température	C_{11}	C_{12}	C_{44}	C'	Bulk	Cisaillement	Young
U	900K	118	112	36	3	114	15	43
U (Exp. [131])						113		
$U_{0.80}Mo_{0.20}$(Exp. [159])	T amb.	189	163	40	13	172	25	73
$U_{0.80}Mo_{0.20}$(Exp. [159])	T amb.	179	111	38	34	134	36	100
$U_{0.75}Mo_{0.25}$(Exp. [170])	T amb.					116	34	92
$\mathbf{U_{0.75}Mo_{0.25}}$	900K	178	147	36	15	157	28	75
$\mathbf{U_{0.50}Mo_{0.50}}$	900K	241	133	43	54	163	47	127
$\mathbf{U_{0.25}Mo_{0.75}}$	900K	327	156	57	85	201	67	178
Mo	900K	373	156	112	109	211	111	286
Mo (Exp. [169])	873K	428	161	103	136	250	115	300

Ces résultats montrent que l'ajout de molybdène entraîne une augmentation de la stabilité mécanique de la structure BCC, ce qui se traduit par une augmentation des modules d'élasticité avec la concentration en Mo. En particulier, on observe une augmentation de C', avec une valeur cinq fois plus importante dans $U_{0.75}Mo_{0.25}$ que dans γ-U à 900K. Dans l'uranium pur, la valeur de C' est négative à basse température du fait de l'instabilité de la structure [157]. Ainsi, l'augmentation de C' dans U-Mo est une observation directe de la stabilisation mécanique de la phase BCC de l'uranium par l'ajout de molybdène.

2.2.6 Conclusions

Dans cette section, nous nous sommes intéressés à la stabilisation de la phase haute température de la solution solide U_cMo_{1-c}. L'application de TDEP et l'extention SIFC ont permis d'obtenir les propriétés thermodynamiques et élastiques à 900K pour différentes concentrations en molybdène. En particulier, cette étude a permis de montrer l'importance des propriétés vibrationelles dans la description de l'alliage. Du fait de l'instabilité de la phase γ de l'uranium, le calcul de ces propriétés nécessite d'inclure les effets anharmoniques, ce qu'il est possible de faire avec TDEP. De plus, l'utilisation de plusieurs niveaux

d'approximation dans la description du désordre a permis de montrer l'importance de ce dernier dans la stabilisation thermodynamique du système. Au final, cette étude met en évidence que l'ajout de molybdène engendre une augmentation de la stabilité mécanique de la phase BCC de l'uranium qui se fait au prix d'une diminution de la stabilité thermodynamique par les effets vibrationels.

Les résultats de cette section ont été publiés dans le journal Physical Review B [172].

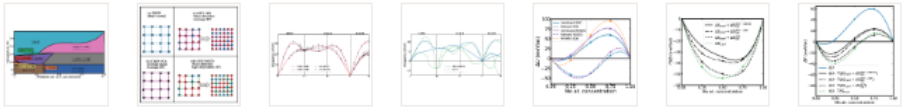
Thermodynamic stabilization of γ–U − Mo alloys: Effect of Mo content and temperature

Aloïs Castellano, François Bottin, Boris Dorado, and Johann Bouchet
Phys. Rev. B **101**, 184111 – Published 15 May 2020

Article | References | Citing Articles (5) | PDF | HTML | Export Citation

ABSTRACT

The γ–U − Mo alloys have been studied by means of *ab initio* molecular-dynamic simulations at 900 K as a function of the Mo concentration (0%, 25%, 50%, 75%, and 100%). Using the temperature-dependent effective potential method with the symmetry-imposed force constant extension, we obtained the vibrational, thermodynamic, and elastic properties of U–Mo, including anharmonicity and disorder. We show that the addition of Mo and temperature effects are responsible for the stabilization of the γ phase of U–Mo alloys in the range of 0–25 % of Mo concentration above 900 K. The vibrational entropy is found to be very large compared to its value in other alloys, about half of the configurational entropy counterpart, and to act against the thermodynamic stabilization of the solid solution. The vibrational and thermodynamic properties are strongly impacted by the disorder, due to the large differences between mass and interatomic bonds of uranium and molybdenum. The increase of elastic shear modulus as a function of the Mo concentration also indicates a mechanical stabilization of the solid solution and validates the thermodynamic findings.



3 More

Received 4 February 2020 Accepted 22 April 2020

DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.184111

©2020 American Physical Society

2.3 Stabilisation de la phase γ de l'uranium par l'ajout de molybdène à température ambiante

Dans la section précédente, nous nous sommes intéressés aux conditions de hautes températures du système γ-U_cMo_{1-c}. Dans ces conditions, la structure BCC est dynamiquement stable pour les deux extrêmes de concentration. Cette phase de haute-symétrie fournit un environnement local isotropique, où les voisins sont équidistants. Cependant, cette isotropie ne se retrouve pas à plus basse température pour l'uranium. En effet, la phase basse température α-U, de structure orthorombique *Cmcm*, consiste en un zigzag de chaînes facilitant des liaisons atomiques de différentes longueurs. L'organisation d'un élément anistrope, comme l'uranium, sur une structure de haute-symétrie, comme la BCC, entraîne donc un conflit entre environnement local et symétrie globale. Se pose ainsi la question de savoir comment l'interaction entre ces caractères opposés se manifeste dans la structure, et quelles sont les conséquences sur les propriétés du matériau.

La phase γ du système U-Mo pouvant être stabilisée dynamiquement à température ambiante, celle-ci offre un support pour l'étude de cette question. Une équipe de l'université de Bristol, avec laquelle ce travail a été effectué, a réussi à synthétiser une série de films minces de solution solide d'U_cMo_{1-c} contraints par épitaxie sur un substrat de Nb. À l'aide d'études par diffusion de rayons X effectué, elle a pu montrer l'apparition d'un désordre corrélé provenant du conflit structurel. Les phonons ont ensuite pu être mesurés sur un échantillon de $U_{0.77}Mo_{0.23}$ par diffusion inélastique rasante de rayon X (grazing incidence inelastic x-ray scattering) à l'European Synchrotron Radiation Facility.

2.3.1 Résultats expérimentaux : désordre corrélé dans le système U_cMo_{1-c}

Des mesures de diffusion de rayons X ont été effectuées sur des échantillons possèdant différentes concentrations en molybdène[162]. Les observations mettent en évidence plusieurs anomalies qui évoluent en fonction de la concentration en Mo. Ces anomalies peuvent être expliquées par l'apparition d'une superstructure locale formée par des déplacements atomiques. Cette structure retrouve une symétrie *Cmcm*, avec une anisotropie pour les distances entre voisins comme dans la phase α de l'uranium. La cellule unité de la superstructure ainsi formée se définit par $|a_s| = |c_s| = |a_p|\sqrt{2}$ et $|b_s| = |a_p|$, où a_s et a_p sont respectivement les vecteurs de la superstructure et de la structure parente BCC. Il y a quatre atomes dans la cellule unité de la superstructure, aux positions $\pm(0, 1/4 + \delta, 1/4)$, l'amplitude du déplacement δ présentant une grande dépendance vis à vis de la concentration en molybdène. On notera qu'en définissant un déplacement $|\delta| = 0$, on retrouve la structure BCC. La distorsion permettant de passer de la structure BCC à la superstructure peut être vu comme un phonon gelé TA_1 au point [110]. Du fait de la liberté dans la définition de $\mathbf{b}_s$ et des deux orientations possibles pour la distorsion, six domaines équivalents sont accessibles. Ces domaines sont occupés de façon équivalente, et on notera qu'il n'y a aucun signe de corrélation chimique.

Un point important de ces observations, est que le désordre de déplacement statique observé est *corrélé*, comme le montre l'analogie avec un phonon gelé (donc un déplacement collectif). Ainsi, contrairement à un modèle précédent[173], basé sur des simulations

de MD, la structure de $U_{1-c}Mo_c$ ne peut pas se décrire par une structure quasi-BCC, avec des déplacements aléatoires autour des positions idéales. Au contraire, les déplacements statiques par rapport aux positions idéales BCC sont corrélés d'une cellule à l'autre, avec une longueur de corrélation d'une vingtaine d'ångstrom.

2.3.2 Structure théorique de l'alliage $U_{0.75}Mo_{0.25}$

Le conflit entre l'anistropie de l'α-U et les symétries de la structure BCC devrait donner lieu à des anomalies sur les données structurelles calculées à l'aide d'AIMD. Ces anomalies sont visibles sur la figure 2.15, où l'on compare la Fonction de Distribution de Paire (PDF) uranium-uranium $g_{UU}(R)$ pour $U_{0.75}Mo_{0.25}$ à 300 et 900K. Le $g_{UU}(R)$

$$g_{UU}(R) = \frac{\mathcal{V}}{N_U N_U} \frac{1}{4\pi R^2} \left\langle \sum_{i=1}^{N_U} \sum_{j=1}^{N_U} \delta(R_{i,j} - R) \right\rangle \tag{2.1}$$

où $\mathcal{V}$ est le volume, N_A est le nombre d'atomes de l'espèce A et $R_{i,j}$ est la distance entre les atomes i et j. Dans le cas où A = B, les distances où $j = i$ sont exclues des sommes.

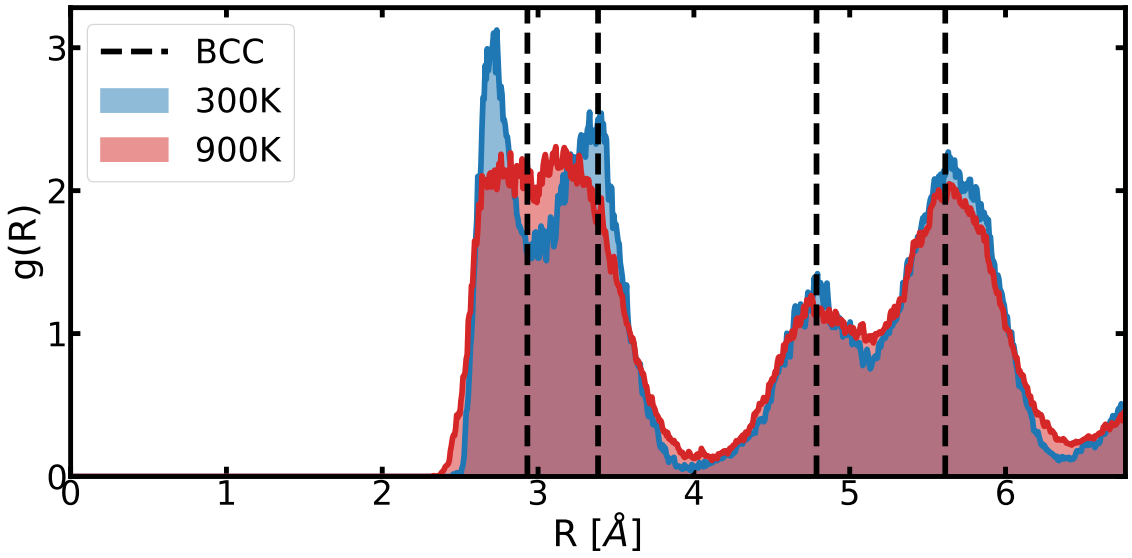


FIGURE 2.15 – Comparaison entre les fonctions de distributions de paires U-U obtenues par AIMD pour $U_{0.75}Mo_{0.25}$ à 300K (bleu) et 900K (rouge). Les traits tirés verticaux correspondent aux positions de la structure BCC idéale.

À 900K, où la phase γ-U est dynamiquement stable, le $g_{UU}(R)$ possède la forme typique de celle d'une structure BCC. Cependant, ce n'est pas le cas à 300K, où la PDF peut se définir en deux zones. Pour la première zone, correspondant à des distances supérieures à 4 å, le $g_{UU}(R)$ présente des pics alignés avec les positions de la structure BCC. Cette observation va dans le sens d'une structure globale possédant les symétries de la structure sous-jacente, telle qu'observée expérimentalement. Cependant, pour des distances plus courtes, donc pour l'environnement local jusqu'aux deux premiers voisins, les pics de la PDF U-U ne sont plus alignés avec les distances de la cellule BCC idéale. En revanche, le ratio entre les distances du second et du premier pics $\frac{R_{pic2}}{R_{pic1}}$ est le même que pour le ratio entre les distances second et premier voisins de la structure α de l'uranium.

Ainsi, les résultats théoriques vont dans le sens des observations expérimentales, avec un système possédant les symétries globales d'une structure BCC et des symétries locales réduites par la présence d'un désordre de déplacement.

Néanmoins, les positions moyennes issues de l'AIMD ne révèlent aucune corrélation du désordre. Cette divergence peut s'expliquer par les longueurs de corrélations expérimentales, d'une vingtaine d'Ångstrom, qui demanderaient une supercellule bien trop grande pour être accessible en *ab initio*. Ainsi, si le système $U_{0.75}Mo_{0.25}$ décrit par l'AIMD possède bien une frustration entre des symétries locales et globales, les corrélations induites par cette frustration ne sont en revanche pas inclues.

2.3.3 Effets du désordre sur les phonons

Il est raisonnable de s'attendre à ce que la compétition entre symétries globales et locales décrite précédemment ait des effets sur les propriétés physiques du système. Pour vérifier cette hypothèse, la dispersion des phonons d'un échantillon de $U_{0.77}Mo_{0.23}$ a été mesurée, afin d'étudier les effets des distorsions corrélées sur les propriétés dynamiques [162]. Ces résultats expérimentaux sont cohérents avec les observations de Brubaker *et al* [159] présentées sur la figure 2.6. Notamment, un élargissement considérable est observé sur les branches de phonons des deux dispersions. Cet élargissement peut être attribué à deux principaux facteurs : les effets d'alliages et les effets des corrélations du désordre.

Dans le but d'isoler ces effets, cette dispersion de phonons est comparée à des résultats théoriques calculés à l'aide de TDEP et SIFC sur une supercellule de $U_{0.75}Mo_{0.25}$. Au vu de l'important décalage entre l'environnement local de l'alliage et d'une structure BCC, le modèle bond-stiffness vs. bond-length de Van de Walle et Ceder [174] est appliqué à la procédure SIFC-TDEP. Dans ce modèle, on suppose que le désordre statique des IFC peut être capturé en imposant une dépendance linéaire des coefficients des IFC en fonction de la longueur de la liaison

$$a(l) = a_0 + a_1(l - l_0) \tag{2.2}$$

où l et l_0 sont les longueurs de la liaison respectivement dans l'alliage et dans la structure idéale. Dans cette équation, a_0 est la raideur de l'IFC pour la liaison idéale de longueur l_0, tandis que a_1 relie la raideur de l'IFC à la déviation de la liaison par rapport à la liaison idéale. Afin de rester dans une approche TDEP, les paramètres a_0 et a_1 sont ajustés par moindres carré sur les déplacements et forces issus d'une simulation AIMD. De plus, tout comme pour le SIFC, les symétries de la structure sous jacente sont appliquées, de façon à réduire le nombre de coefficients non nuls.

Une fois les IFC extraites, les phonons ont été calculés et la méthode de dépliement de Ikeda *et al* a été utilisée afin de pouvoir comparer les dispersions théoriques et expérimentales.

La comparaison entre expérience et théorie présente un bon accord, malgré une légère sous-estimation globale sur l'amplitude des fréquences théoriques pour le SIFC. Si l'approximation VCA, représentée par les traits tirés blancs sur la figure 2.16 semble donner une meilleure description que SIFC pour les fréquences, ce meilleur accord avec l'expérience peut être attribué à une compensation d'erreur. En effet, dans l'approche VCA, les phonons sont calculés pour un système moyen, dont les pseudos atomes alchimiques ont une masse $M = 0.75M_U + 0.25M_{Mo}$, où M_U est la masse d'un atome d'uranium et M_{Mo} est

la masse d'un atome de molybdène. Les fréquences des phonons étant proportionnelles à $1/\sqrt{M}$, l'approximation VCA surestime les fréquences des phonons associés aux atomes d'uranium, annulant ainsi la sous-estimation, provenant probablement de la mauvaise description des électrons $5f$ de l'uranium.

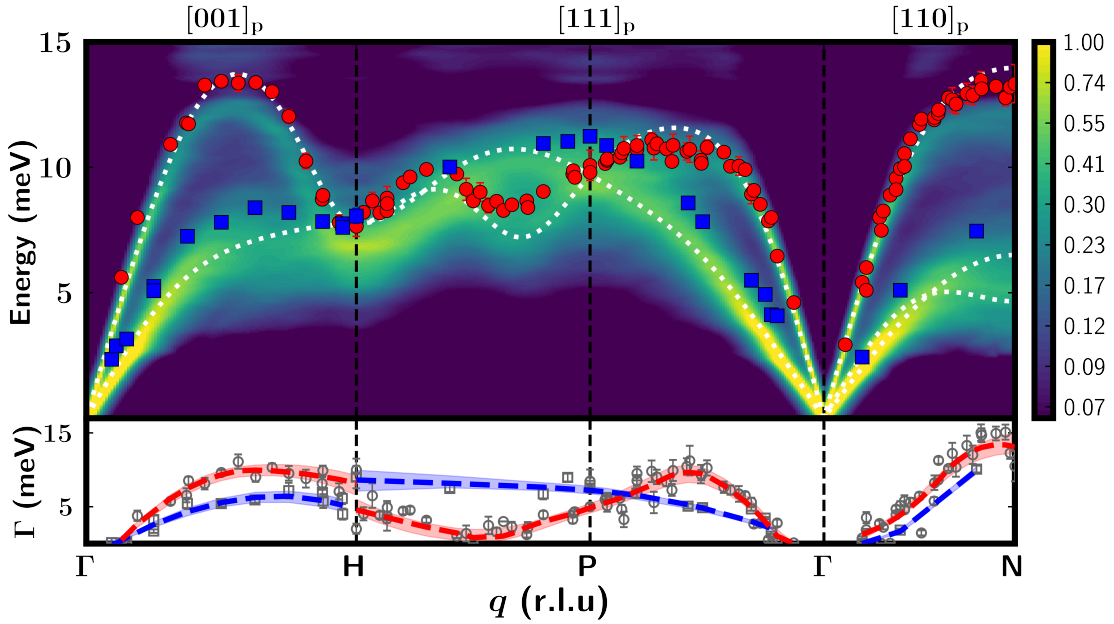


FIGURE 2.16 – (En haut) Phonons expérimentaux ($U_{0.77}Mo_{0.23}$) et théorique ($U_{0.75}Mo_{0.25}$). Pour les résultats expérimentaux, les modes acoustiques transverses (longitudinaux) sont représentés par des carrés bleus (ronds rouges). Les traits tirés blancs correspondent aux résultats théoriques dans l'approche VCA. La fonction spectrale théorique dans l'approche SIFC est tracée en tant que carte de couleur sur une échelle $\log_{0.6}$.(En bas) Largeur de bande expérimentale. Les carrés (TA) et ronds (LA) sont les largeurs de bandes brutes Γ_o. Les largeurs de bandes déconvoluées Γ_d sont représentées par les traits tirés bleus (TA) et rouge (LA). La méthode utilisée pour obtenir ces largeurs de bandes déconvoluées est décrite dans le texte.

Un point important à observer sur cette dispersion est la relative dureté du mode LA-2/3⟨111⟩. Comme expliqué dans l'introduction de chapitre, l'amolissement de ce mode est un effet géométrique présent dans la plupart des cristaux BCC monoatomiques. En effet, ce mode correspond à un mouvement de cisaillement d'une chaine atomique du plan [111] selon la direction ⟨111⟩ qui préserve les distances interatomiques et conduit ainsi à une absence de force de restauration[148]. La dureté de ce mode tel qu'observé dans l'échantillon expérimental pourrait résulter d'une augmentation des forces interatomiques le long de [111] du fait du désordre statique. Pour vérifier si le désordre statique affecte ce mode, les IFC théoriques ont été extraites sans prendre en compte la longueur des distances interatomiques (eq.(2.2)), comme pour la méthode SIFC-MDTD de la section précédente. Les fonctions spectrales avec et sans inclusion de cet effet pour ce vecteur **q** sont tracées sur la figure 2.17. Ces résultats montrent qu'inclure une dépendance aux longueurs des liaisons interatomiques conduit à une augmentation de la fréquence de ce mode LA-2/3⟨111⟩ d'environ 1 meV, de façon cohérente avec l'hypothèse que le désordre est le principal facteur permettant d'augmenter la dureté de ce mode. Cet effet a des conséquences importantes sur une possible utilisation de la solution U-Mo en tant que combustible nucléaire. En effet, ce mode est associé à l'enthalpie d'activation pour l'auto-

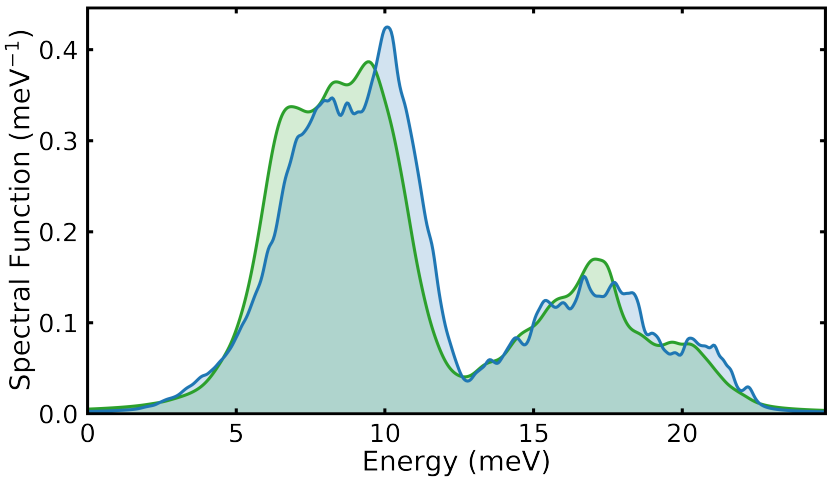


FIGURE 2.17 – Fonctions spectrales au point **q** = 2/3[111] calculé avec IFC dépendantes des longueurs de liaisons interatomiques (bleu) et sans (vert).

diffusion[148], un phénomène important dans la modélisation des combustibles dans des conditions opérationnelles.

Sur la figure 2.16, l'élargissement prédit par la méthode SIFC est le résultat du désordre sur les masses et les IFC, qui dépendent à la fois du type et de la distance de la liaison. L'anharmonicité provenant des interactions phonons-phonons à 300K a été estimée comme négligeable, avec un élargissement de l'ordre de 1 à 3 meV, de sorte que l'on peut supposer que la simulation capture la majeure partie de l'élargissement provenant de l'alliage (sans les effets de corrélation du désordre).

Pour estimer la largeur de bande théorique, on utilise un modèle Lorentzien pour la fonction spectrale d'un point **q** de l'espace réciproque (voir 2.4.1)

$$A_{\mathbf{q}}(\omega) = \frac{1}{\pi} \sum_{\lambda} \frac{\Gamma_{\lambda}}{(\omega - \Omega_{\lambda})^2 + \Gamma_{\lambda}^2} \tag{2.3}$$

Les valeurs des fréquences Ω_{λ} et des largeurs de bandes Γ_{λ} ont été ajustées sur les fonctions spectrales théoriques.

Cette hypothèse permet d'approximer la largeur de bande déconvoluée Γ_d tracée sur le bas de la figure 2.16. Cette déconvolution est construite en soustrayant quadratiquement la largeur de bande théorique Γ_t à la largeur de bande observée Γ_o

$$\Gamma_d = \sqrt{\Gamma_o^2 - \Gamma_t^2} \tag{2.4}$$

Les largeurs de bandes théoriques et expérimentales sont comparées sur la figure 2.18. Pour la majorité de la dispersion, les résultats théoriques et expérimentaux sont en désaccord, avec des largeurs de bandes théoriques ne dépassant pas les 2 meV, contrairement aux largeurs de bandes expérimentales pouvant monter jusqu'à 14 meV. L'absence de corrélations du désordre dans la modélisation théorique nous permet d'attribuer la majorité de l'élargissement des fréquences à la présence de désordre corrélé.

Il existe cependant deux vecteurs pour lesquels les différences de largeurs de bandes expérimentales et théoriques ne présentent pas de différences significatives : proche

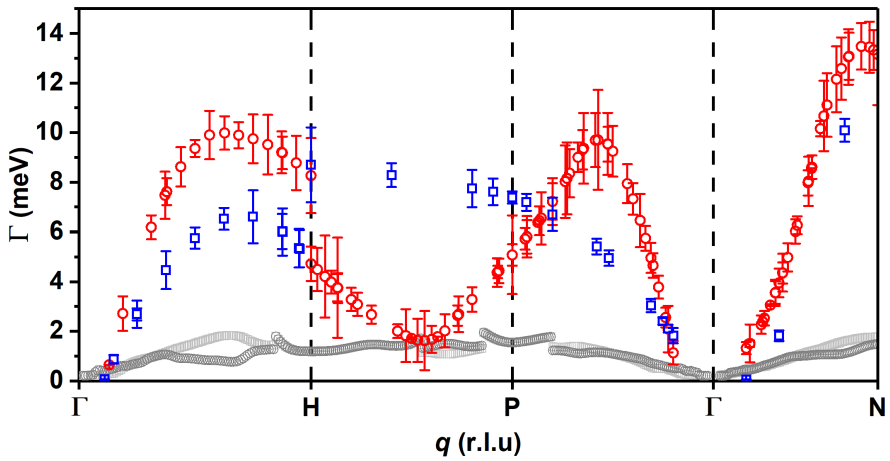


FIGURE 2.18 – Comparaison entre largeurs de bande théoriques (ronds gris) et expérimentales (carrés bleus et ronds rouges). Les ronds rouges représentent les modes LA tandis que les carrés bleus représentent les modes TA.

du centre de la zone de Brillouin, et proche de la position LA-2/3 ⟨111⟩. Le premier cas s'explique simplement par l'insensibilité des phonons de grandes longueurs d'ondes aux modulations structurelles de courte portée. Pour le mode LA-2/3 ⟨111⟩, la raison de l'accord entre théorie et expérience à ce point **q** n'est pas clair. Cela pourrait être une indication que ce mode est présent dans les deux structures, globale et locale.

2.3.4 Conclusions

Ce travail présente une mise en évidence d'un effet de désordre corrélé provenant d'un conflit entre structures locales et globales. Par mesures de diffusion, des collaborateurs de l'université de Bristol ont pu montrer que pour la solution solide U-Mo, ce conflit se manifeste par l'apparence de superstructures, traduisant l'apparition de désordre corrélé. Cette superstructure, associée à un phonon TA_1 gelé, permet de retrouver localement les symétries *Cmcm* associées à l'état fondamental de l'uranium. En mesurant les phonons pour ce système, cette étude permet de plus de démontrer que la présence de ce désordre se répercute sur les propriétés physiques. En effet, la comparaison entre phonons expérimentaux et théoriques permet de mettre en évidence un fort couplage désordre-phonons, se traduisant par exemple par une forte largeur de bande ou une augmentation de la raideur du mode LA-2/3⟨111⟩.

Les résultats présentés dans cette section ont donné lieu à une publication dans le journal Physical Review Material [162].

Featured in Physics Editors' Suggestion

Tuneable correlated disorder in alloys

D. Chaney, A. Castellano, A. Bosak, J. Bouchet, F. Bottin, B. Dorado, L. Paolasini, S. Rennie, C. Bell, R. Springell, and G. H. Lander

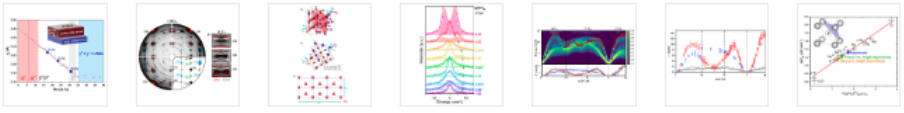
Phys. Rev. Materials **5**, 035004 – Published 30 March 2021

Physics See synopsis: Designer Disorder in a Crystalline Conflict Zone

Article | References | Citing Articles (2) | Supplemental Material | PDF | HTML | Export Citation

ABSTRACT

Understanding the role of disorder, and the correlations that exist within it, is one of the defining challenges in contemporary materials science. However, there are few material systems, devoid of other complex interactions, that can be used to systematically study the effects of crystallographic conflict on correlated disorder. Here, we report extensive diffuse x-ray scattering studies on the epitaxially stabilized alloy $U_{1-x}Mo_x$, showing that a new form of intrinsically tuneable correlated disorder arises from a mismatch between the preferred symmetry of a crystallographic basis and the lattice upon which it is arranged. Furthermore, combining grazing incidence inelastic x-ray scattering and state-of-the-art *ab initio* molecular dynamics simulations, we discover strong disorder-phonon coupling. This breaks global symmetry and dramatically suppresses phonon lifetimes compared to alloying alone, providing an additional design strategy for phonon engineering. These findings have implications wherever crystallographic conflict can be accommodated, and they may be exploited in the development of future functional materials.



Received 19 October 2020 Accepted 12 February 2021

DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.035004

©2021 American Physical Society

Chapitre 3

Accélérer les simulations à l'aide de l'apprentissage automatique

Sommaire

3.1 Machine-Learning Assisted Canonical Sampling 116
3.1.1 Dérivation 117
Régularisation 119
3.1.2 Ensemble NPT 120
3.1.3 Implémentation 121
3.1.4 Exemples 123
Silicium Tersoff à 1500K 124
Alliage $Al_{0.5}Cu_{0.5}$ avec un potentiel ADP à 600K 126
Uranium liquide avec un potentiel MEAM à 2500K 128
Silicium à 900K 129
Bismuth à 500K 132
MgO à 300 GPa et 8000K 134
Zirconium à 1000K 136
Uranium à 1200K 138
3.1.5 Discussions et perspectives 140
Similarité avec SCHA 140
Comparaison avec les méthodes de machine-learning usuelles . . . 141
3.1.6 Conclusion 141

Le chapitre précédent à permis de montrer l'efficacité de TDEP pour décrire l'anharmonicité d'un système aussi complexe que l'alliage uranium-molybdène. Cependant, en se basant sur des simulations AIMD, les résultats ainsi obtenus sont extrêmement coûteux, à la fois en temps de calcul et en temps humain. Or, la quasi-totalité de ce coût provient des simulations AIMD. Il serait donc intéressant de pouvoir diminuer ce coût, tout en gardant une précision proche de l'AIMD.

Lorsque l'on applique un thermostat, par exemple celui de Langevin, à une simulation AIMD, le but est de générer un ensemble de configurations distribuées selon l'ensemble canonique. L'aspect itératif de l'AIMD fait qu'une configuration à un pas donné est corrélée à celles des pas précédents. En conséquence, pour obtenir un résultat non-biaisé, il faut effectuer un grand nombre d'itérations afin de pouvoir calculer les moyennes sur des configurations décorrélées. C'est de ce grand nombre de configurations que provient en partie le coût important de l'AIMD. Ainsi, une approche pour diminuer ce coût peut être de générer directement des configurations non-corrélées, diminuant de fait le nombre de calculs *ab initio* nécessaires.

Dans ce chapitre, on présentera le Machine-Learning Assisted Canonical Sampling (MLACS), une méthode permettant de générer un ensemble de configurations approximant la distribution canonique, avec une réduction du coût en temps de calcul réduit de un ou deux ordres de grandeurs. Afin d'assurer une précision proche de l'AIMD, cette méthode se base sur un principe variationnel et utilise la flexibilité des MLIP. Nous commencerons par dériver les équations de la méthode avant de discuter de son implémentation. Nous verrons ensuite quelques exemples présentant la rapidité et la précision de la méthode, pour finir sur quelques perspectives.

3.1 Machine-Learning Assisted Canonical Sampling

3.1.1 Dérivation

On considère un système de N_{at} atomes décrit par les coordonnées $\mathbf{R} \in \mathbb{R}^{3N_{at}}$ et muni d'un potentiel $V(\mathbf{R})$. On se place dans l'ensemble canonique à la température T, de sorte que la distribution canonique du système est défini par

$$p(\mathbf{R}) = \frac{e^{-\beta V(\mathbf{R})}}{\mathcal{Z}} \tag{3.1}$$

avec $\mathcal{Z} = \int d\mathbf{R} e^{-\beta V(\mathbf{R})}$ la fonction de partition. Selon ces définitions, la moyenne d'une observable $O(\mathbf{R})$, ne dépendant que des positions atomiques, est donnée par

$$O(\mathbf{R}) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \int d\mathbf{R} O(\mathbf{R}) e^{-\beta V(\mathbf{R})} \tag{3.2}$$

On définit maintenant un potentiel effectif $\widetilde{V}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R}) = \widetilde{V}_0 + \sum_k \gamma_k \widetilde{\mathbf{D}}_k(\mathbf{R})$ muni d'une fonction de partition $\widetilde{\mathcal{Z}}_{\boldsymbol{\gamma}}$ et d'une distribution canonique

$$\widetilde{q}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R}, \boldsymbol{\gamma}) = \frac{e^{-\beta \widetilde{V}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R})}}{\widetilde{\mathcal{Z}}_{\boldsymbol{\gamma}}} \tag{3.3}$$

Les coefficients $\boldsymbol{\gamma} \in \mathbb{R}^K$ et $\widetilde{V}_0$ sont des paramètres ajustables de ce potentiel tandis que la fonction $\widetilde{\mathbf{D}} : \mathbb{R}^{3N_{at}} \to \mathbb{R}^K$ permet une projection des coordonnées $\mathbf{R}$ sur un espace de dimension K. Dans un contexte de machine-learning, cette fonction est un descripteur, tel que défini dans la section 1.4.2. On notera que si l'on suppose une relation linéaire entre l'espace du descripteur et l'énergie potentielle, aucune hypothèse n'est supposée pour la forme de la fonction $\widetilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R})$. Ainsi, une large variété de descripteurs peut être utilisée, d'une forme harmonique $\widetilde{\mathbf{D}} = (\mathbf{R}-\mathbf{R}_0)^T(\mathbf{R}-\mathbf{R}_0)$ jusqu'à des descripteurs plus sophistiqués comme les descripteurs ACSF [175, 176] ou SOAP [57, 61]. Pour simplifier la dérivation, on notera que le potentiel effectif peut se mettre sous la forme $\widetilde{V}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R}) = \sum_k \gamma_k \widetilde{\mathbf{D}}_k(\mathbf{R})$, où on a ajouté à $\widetilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R})$ une dimension tel que $\widetilde{\mathbf{D}}_1(\mathbf{R}) = 1$ et $\boldsymbol{\gamma}_1 = V_0$. Dans un contexte de machine-learning, cela revient à utiliser un modèle avec intercept. La suite de la dérivation se basera sur cette notation.

Le but de la méthode MLACS est d'approximer la distribution associée au vrai potentiel, eq.(3.1), par une distribution de la forme eq.(3.3). Pour assurer la précision de l'approximation, les paramètres $\boldsymbol{\gamma}$ du potentiel effectif doivent être ajustés de façon à obtenir la meilleure approximation possible de $p(\mathbf{R})$. Afin de mesurer la similarité entre deux distributions, on peut utiliser des divergences. Les divergences $\mathcal{D}(\widetilde{q}_{\boldsymbol{\gamma}} \| p)$ sont des quantités non négatives qui permettent de mesurer la différence d'entropie (dans le sens de la théorie de l'information) entre deux distributions $\widetilde{q}_{\boldsymbol{\gamma}}$ et p. Plus ces quantités sont faibles, plus les distributions sont proches, au sens de la mesure d'entropie de la divergence choisie, avec le cas limite où $\mathcal{D}(\widetilde{q}_{\boldsymbol{\gamma}} \| p) = 0$ si $p(\mathbf{R})$ et $\widetilde{q}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R})$ sont égales presque partout. On utilisera la divergence de Kullback-Leibler $\mathcal{D}_{KL}$, qui se base sur l'entropie de Shannon, et se met sous la forme

$$\mathcal{D}_{KL}(\widetilde{q}_{\boldsymbol{\gamma}} \| p) = \int d\mathbf{R} \widetilde{q}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R}, \boldsymbol{\gamma}) \ln \left[\frac{\widetilde{q}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R}, \boldsymbol{\gamma})}{p(\mathbf{R})} \right] \geq 0 \tag{3.4}$$

Avec quelques manipulations, $\mathcal{D}_{\mathrm{KL}}(\mathbf{q}\|p)$ peut être transformée en un problème équivalent d'énergie libre

$$\begin{aligned}\mathcal{D}_{\mathrm{KL}}(\widetilde{q}_{\boldsymbol{\gamma}}\|p) &= \int \mathrm{d}\mathbf{R}\widetilde{q}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R},\boldsymbol{\gamma})\ln\Big[\frac{\widetilde{q}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R},\boldsymbol{\gamma})}{p(\mathbf{R})}\Big] \\ &= \int \mathrm{d}\mathbf{R}\widetilde{q}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R},\boldsymbol{\gamma})\Big(\ln\Big[\frac{\mathcal{Z}}{\widetilde{\mathcal{Z}}}\Big] + \ln\big(e^{-\beta\left(\widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R})-\mathrm{V}(\mathbf{R})\right)}\big)\Big) \\ &= \ln(\mathcal{Z}) - \ln\Big(\widetilde{\mathcal{Z}}\Big) + \beta\left\langle \mathrm{V}(\mathbf{R}) - \widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R})\right\rangle_{\widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}} \\ &\geq 0\end{aligned} \tag{3.5}$$

ce qui permet de retrouver

$$-\mathrm{k_B T}\ln\Big(\widetilde{\mathcal{Z}}\Big) + \left\langle \mathrm{V}(\mathbf{R}) - \widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R})\right\rangle_{\widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}} \geq -\mathrm{k_B T}\ln(\mathcal{Z}) \tag{3.6}$$

et donc l'inégalité de Gibbs-Bogoliubov (voir section 1.2.3 et appendice A.2)

$$\widetilde{\mathcal{F}} \overset{\mathrm{def}}{=} \widetilde{\mathcal{F}}_0 + \left\langle \mathrm{V}(\mathbf{R}) - \widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R})\right\rangle_{\widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}} \geq \mathcal{F} \tag{3.7}$$

où on a défini l'énergie libre du vrai système $\mathcal{F} = -\mathrm{k_B T}\ln(\mathcal{Z})$ et celle du système effectif $\widetilde{\mathcal{F}}_0 = -\mathrm{k_B T}\ln\Big(\widetilde{\mathcal{Z}}_{\boldsymbol{\gamma}}\Big)$. Ainsi, minimiser l'énergie libre de Gibbs-Bogoliubov $\widetilde{\mathcal{F}}$ permet d'obtenir la meilleure approximation à la fois de l'énergie libre $\mathcal{F}$ et de la distribution $p(\mathbf{R})$. Afin de trouver les paramètres $\boldsymbol{\gamma}$ permettant cette minimisation, il faut calculer le gradient de $\widetilde{\mathcal{F}}$

$$\nabla_{\boldsymbol{\gamma}}\widetilde{\mathcal{F}} = \nabla_{\boldsymbol{\gamma}}\widetilde{\mathcal{F}}_0 + \nabla_{\boldsymbol{\gamma}}\left\langle \mathrm{V}(\mathbf{R}) - \widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R})\right\rangle_{\widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}} \tag{3.8}$$

Le gradient du premier terme correspond à la moyenne du descripteur

$$\begin{aligned}\nabla_{\boldsymbol{\gamma}}\widetilde{\mathcal{F}}_0 &= -\mathrm{k_B T}\nabla_{\boldsymbol{\gamma}}\ln\Big[\int \mathrm{d}\mathbf{R}e^{-\beta\widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R})}\Big] \\ &= -\mathrm{k_B T}\frac{\int \mathrm{d}\mathbf{R}\beta\widetilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R})e^{-\beta\widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R})}}{\int \mathrm{d}\mathbf{R}e^{-\beta\widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R})}} \\ &= \left\langle\widetilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R})\right\rangle_{\widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}}\end{aligned} \tag{3.9}$$

Pour le second terme, on commence par exprimer le gradient d'une obsservable $\mathrm{O}(\mathbf{R})$ ne dépendant que des positions

$$\begin{aligned}\nabla_{\boldsymbol{\gamma}}\left\langle \mathrm{O}(\mathbf{R})\right\rangle_{\widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}} &= \nabla_{\boldsymbol{\gamma}}\frac{1}{\widetilde{\mathcal{Z}}}\int \mathrm{d}\mathbf{R}\mathrm{O}(\mathbf{R})e^{-\beta\widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R})} \\ &= \nabla_{\boldsymbol{\gamma}}\Big(\frac{1}{\widetilde{\mathcal{Z}}}\Big)\int \mathrm{d}\mathbf{R}\mathrm{O}(\mathbf{R})e^{-\beta\widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R})} + \frac{1}{\widetilde{\mathcal{Z}}}\int \mathrm{d}\mathbf{R}\mathrm{O}(\mathbf{R})\nabla_{\boldsymbol{\gamma}}\Big(e^{-\beta\widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R})}\Big) + \frac{1}{\widetilde{\mathcal{Z}}}\int \mathrm{d}\mathbf{R}\nabla_{\boldsymbol{\gamma}}\Big(\mathrm{O}(\mathbf{R})\Big)e^{-\beta\widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R})} \\ &= \beta\big(\left\langle\widetilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R})\right\rangle_{\widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}}\left\langle \mathrm{O}(\mathbf{R})\right\rangle_{\widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}} - \left\langle\widetilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R})\mathrm{O}(\mathbf{R})\right\rangle_{\widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}}\big) + \left\langle\nabla_{\boldsymbol{\gamma}}\mathrm{O}(\mathbf{R})\right\rangle_{\widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}} \\ &= \beta\big[\Big\langle\big(\widetilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R}) - \left\langle\widetilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R})\right\rangle_{\widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}}\big)\mathrm{O}(\mathbf{R})\Big\rangle_{\widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}}\big] + \left\langle\nabla_{\boldsymbol{\gamma}}\mathrm{O}(\mathbf{R})\right\rangle_{\widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}}\end{aligned} \tag{3.10}$$

Ensuite, en utilisant les relations $\widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R}) = \widetilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R})\boldsymbol{\gamma}$ et $\nabla_{\boldsymbol{\gamma}}\widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R}) = \widetilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R})$ et en injectant les équations (3.9) et (3.10) dans l'équation (3.8), on obtient

$$\nabla_{\boldsymbol{\gamma}}\widetilde{\mathcal{F}} = \beta\big[\Big\langle\big(\widetilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R}) - \left\langle\widetilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R})\right\rangle_{\widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}}\big)\mathrm{V}(\mathbf{R})\Big\rangle_{\widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}} - \Big\langle\big(\widetilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R}) - \left\langle\widetilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R})\right\rangle_{\widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}}\big)\widetilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R})\Big\rangle_{\widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}}\boldsymbol{\gamma}\big] \tag{3.11}$$

Au minimum, $\nabla_{\boldsymbol{\gamma}}\widetilde{\mathcal{F}} = 0$, ce qui permet de trouver pour les paramètres $\boldsymbol{\gamma}$ minimisant l'énergie libre de Gibbs-Bogoliubov

$$\boldsymbol{\gamma} = \left\langle \left(\widetilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R}) - \langle \widetilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R})\rangle_{\widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}}\right)\widetilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R})\right\rangle^{-1}_{\widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}} \left\langle \left(\widetilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R}) - \langle \widetilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R})\rangle_{\widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}}\right)\mathrm{V}(\mathbf{R})\right\rangle_{\widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}} \tag{3.12}$$

Cette équation correspond à la solution d'une méthode moindres carrés pondérée pour un modèle avec intercept. La pondération de ces moindres carrés étant dépendante des paramètres $\boldsymbol{\gamma}$, cela suggère la possibilité d'utiliser une approche auto-cohérente pour effectuer la minimisation. En pratique cela peut se faire avec le pseudo-algorithme suivant :

1. On part de paramètres $\boldsymbol{\gamma}^0$
2. Au pas t, on génère des configurations $\{\mathbf{R}\}^t$ à partir du potentiel $\widetilde{\mathrm{V}}^t_{\boldsymbol{\gamma}}$ associé aux paramètres $\boldsymbol{\gamma}^t$
3. On calcule les énergies des configurations $\{\mathbf{R}\}^t$ avec le potentiel de référence $\mathrm{V}(\mathbf{R})$
4. Au pas $t+1$, on construit de nouveaux paramètres $\boldsymbol{\gamma}^{t+1}$ à l'aide d'un ajustement par moindres carrés (eq. 3.12)
5. on répète 2, 3 et 4 jusqu'à convergence

Une fois la convergence atteinte, on obtient un ensemble de configurations distribuées selon la meilleure approximation de $p(\mathbf{R})$ et qui peuvent maintenant servir à calculer des propriétés physiques. De plus, on possède un MLIP pour lequel on peut calculer l'énergie-libre $\widetilde{\mathcal{F}}_0$. La quantité $\langle \mathrm{V}(\mathbf{R}) - \widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R})\rangle_{\widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}}$ pouvant se calculer avec les configurations mentionnées précédemment, on peut calculer l'estimation de Gibbs-Bogoliubov de l'énergie-libre du vrai système.

Régularisation

Le formalisme présenté ici n'utilise que les énergies pour construire un système auxiliaire $\widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}$. Cependant, lors d'un calcul DFT, il n'y a qu'une seule donnée relative à l'énergie : l'énergie totale du système. En conséquence, pour obtenir des moyennes suffisament convergées pour la construction du potentiel effectif, il serait nécessaire d'effectuer un grand nombre de calcul *ab initio*, ce que l'on cherche précisément à éviter. Or, les codes de structure électronique basés sur la DFT permettent généralement de calculer les forces s'appliquant sur chaque atome. Avec $3 \times \mathrm{N_{at}}$ données de forces par configuration, où $\mathrm{N_{at}}$ est le nombre d'atomes du système, il serait avantageux d'utiliser les forces dans le but de diminuer le nombre de calculs *ab initio* nécessaires.

Afin d'intégrer les forces dans le formalisme, il faut modifier notre fonction de coût en ajoutant un terme permettant de mesurer la différence entre deux distributions tout en incorporant les forces. Pour cela, on utilise la divergence de Fisher $\mathcal{D}_{\mathrm{F}}$ [177]

$$\mathcal{D}_{\mathrm{F}}(\widetilde{q}_{\boldsymbol{\gamma}} \| p) = \int \mathrm{d}\mathbf{R}\, \widetilde{q}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R}, \boldsymbol{\gamma}) \left| \nabla_{\mathbf{R}} \ln\left[\frac{\widetilde{q}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R}, \boldsymbol{\gamma})}{p(\mathbf{R})}\right]\right|^2 \geq 0 \tag{3.13}$$

Il est facile de faire sortir les forces de cette divergence

$$\begin{aligned}
\mathcal{D}_{\mathrm{F}}(\widetilde{q}_{\boldsymbol{\gamma}} \| p) &= \int \mathrm{d}\mathbf{R}\, \widetilde{q}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R}, \boldsymbol{\gamma}) \left| \nabla_{\mathbf{R}} \ln \left[\frac{\widetilde{q}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R}, \boldsymbol{\gamma})}{p(\mathbf{R})} \right] \right|^2 \\
&= \int \mathrm{d}\mathbf{R}\, \widetilde{q}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R}) \left| \nabla_{\mathbf{R}} \ln \left[\frac{\mathcal{Z}}{\widetilde{\mathcal{Z}}} + e^{-\beta \widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R})} - e^{-\beta \mathrm{V}(\mathbf{R})} \right] \right|^2 \\
&= \int \mathrm{d}\mathbf{R}\, \widetilde{q}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R}) \left| \beta \nabla_{\mathbf{R}} \left[\mathrm{V}(\mathbf{R}) - \widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R}) \right] \right|^2 \\
&= \beta \int \mathrm{d}\mathbf{R}\, \widetilde{q}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R}) |\mathbf{F} - \widetilde{\mathbf{F}}|^2 \\
&= \beta \left\langle |\mathbf{F} - \widetilde{\mathbf{F}}|^2 \right\rangle_{\widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}}
\end{aligned} \tag{3.14}$$

Cette divergence possède des propriétés similaires à celles de Kullback-Leibler : plus $\mathcal{D}_{\mathrm{F}}$ est petit, plus les distributions sont proches, avec $\mathcal{D}_{\mathrm{F}}(\widetilde{q}_{\boldsymbol{\gamma}} \| p) = 0$ signifiant que les distributions $\widetilde{q}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R})$ et $p(\mathbf{R})$ sont identiques presque partout.

Cette quantité peut se minimiser par la méthode des moindres carrés, mais en utilisant cette fois les forces [177]. En revanche, en ajoutant les forces aux énergies dans le moindres carrés utilisé dans MLACS, la divergence de Kullback-Leibler n'est plus exactement minimisée (et inversement pour la divergence de Fisher). Cependant, cet ajout reste cohérent avec le but de MLACS, qui est d'approximer la distribution canonique $p(\mathbf{R})$. Enfin, on notera que l'inégalité présente dans l'énergie de libre de Gibbs-Bogoliubov (eq. 3.7) reste valable. Ainsi, même si $\widetilde{\mathcal{F}}$ n'est pas exactement minimisée en utilisant les forces, on retrouve tout de même une approximation contrôlée de l'énergie du libre du système.

3.1.2 Ensemble NPT

Si la dérivation précédente a été effectuée dans l'ensemble canonique NVT, il est possible de faire une dérivation similaire dans l'ensemble NPT. Dans cet ensemble, les distributions de référence $p(\mathbf{R})$ et du modèle $\widetilde{q}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R})$ à une pression P se notent

$$p(\mathbf{R}) = \frac{e^{-\beta(\mathrm{V}(\mathbf{R}) + \mathrm{P}\mathcal{V})}}{\mathcal{Z}} \tag{3.15a}$$

$$\widetilde{q}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R}) = \frac{e^{-\beta(\widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R}) + \mathrm{P}\mathcal{V})}}{\mathcal{Z}} \tag{3.15b}$$

où $\mathcal{V}$ est le volume du système.

On notera les moyennes dans l'ensemble NPT du système auxiliaire sous la forme

$$\langle \mathrm{O}(\mathbf{R}) \rangle_{\widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}} = \frac{1}{\widetilde{\mathcal{Z}}} \int \mathrm{d}\boldsymbol{\eta} \int \mathrm{d}\mathbf{R}\, \mathrm{O}(\mathbf{R}) e^{-\beta(\widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R}) + \mathrm{P}\mathcal{V})} \tag{3.16}$$

où $\boldsymbol{\eta}$ sont les déformations de la boîte. En partant de la divergence de Kullback-Leibler $\mathcal{D}_{\mathrm{KL}}$ (3.4) pour les distributions NPT, l'énergie-libre de Gibbs-Bogoliubov se met sous la même forme que pour l'ensemble NVT

$$\widetilde{\mathcal{F}}^{\mathrm{NPT}} = \widetilde{\mathcal{F}}_0^{\mathrm{NPT}} + \langle \mathrm{V}(\mathbf{R}) - \widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R}) \rangle_{\widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}} \tag{3.17}$$

avec la différence que les moyennes $\langle . \rangle_{\widetilde{\mathrm{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}}$ sont prises dans l'ensemble NPT du système effectif. Ainsi, avec une dérivation analogue à celle faite pour l'ensemble NVT, on peut

montrer que les coefficients minimisant l'eq.(3.17) sont donnés par les moindres carrés pondérés de l'equation (3.12).

La régularisation par la divergence de Fisher permet d'introduire à la fois les forces et les contraintes dans l'ajutement du MLIP. En effet, si l'on prend en compte les variations de volume, alors $\mathcal{D}_{\mathrm{F}}$ s'écrit

$$\begin{aligned}\mathcal{D}_{\mathrm{F}}(\widetilde{q}_{\boldsymbol{\gamma}} \| p) &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{\eta} \int \mathrm{d}\mathbf{R} \widetilde{q}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R}) \left(\left| \nabla_{\mathbf{R}} \ln \left[\frac{\widetilde{q}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R})}{p(\mathbf{R})} \right] \right|^2 + \left| \nabla_{\boldsymbol{\eta}} \ln \left[\frac{\widetilde{q}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R})}{p(\mathbf{R})} \right] \right|^2 \right) \\ &= \langle |\mathbf{F} - \widetilde{\mathbf{F}}|^2 \rangle_{\widetilde{\mathbb{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}} + \langle |\boldsymbol{\sigma} - \widetilde{\boldsymbol{\sigma}}|^2 \rangle_{\widetilde{\mathbb{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}} \geq 0\end{aligned} \tag{3.18}$$

Ainsi, tout comme pour l'ensemble NVT, il est possible d'utiliser les forces, mais aussi les contraintes, dans l'ajustement moindres carrés en ajoutant la divergence de Fisher à la fonction de coût de MLACS.

3.1.3 Implémentation

Pour une utilisation pratique de MLACS, on peut construire les fonctions de coût suivantes

$$\Delta^{\mathrm{NVT}} = \alpha_{\mathrm{E}} \mathcal{D}_{\mathrm{KL}} + \alpha_{\mathrm{F}} \mathcal{D}_{\mathrm{F}}^{\mathrm{forces}} \tag{3.19a}$$

$$\Delta^{\mathrm{NPT}} = \alpha_{\mathrm{E}} \mathcal{D}_{\mathrm{KL}} + \alpha_{\mathrm{F}} \mathcal{D}_{\mathrm{F}}^{\mathrm{forces}} + \alpha_{\mathrm{S}} \mathcal{D}_{\mathrm{F}}^{\mathrm{stress}} \tag{3.19b}$$

où les équations (3.19a) et (3.19b) correspondent aux cas NVT et NPT, respectivement. Les paramètres α_{E}, α_{F} et α_{S} permettent d'ajuster l'influence de chacune des divergences dans les simulations. En pratique, ces paramètres correspondent à des facteurs multipliticatifs pondérant l'énergie, les forces et les contraintes lors de l'ajustement des potentiels.

Pour minimiser ces fonctions de coût, il faut pouvoir calculer les moyennes apparaissant dans ces dernières. Du fait de la grande dimensionalité du problème, les intégrales doivent être approximées par des sommes pondérées sur un nombre fini de configurations. De plus, il faut que ces configurations, munies de leur pondération, soient distribuées selon la distribution du MLIP de l'itération en cours. Pour cela, le plus simple est d'utiliser la méthode Monte-Carlo ou de la MD avec un thermostat/barostat adapté.

Une implémentation de MLACS, permettant de générer des configurations en minimisant la fonction de coût a été produite dans un package python. Celui-ci a été écrit complètement et comprend une vingtaine de fichiers pour un total d'environ 5000 lignes. Il se construit autour du package ASE [178], qui permet de gérer tout ce qui est relatif aux supercellules, écriture et lecture de fichiers ainsi que la dynamique moléculaire. Un schéma de l'implémentation est présenté sur la figure 3.1.

Pour démarrer, MLACS a besoin d'un MLIP initial. Dans la présente implémentation, deux choix sont possibles pour ce potentiel. Premièrement, il est possible d'utiliser un MLIP déjà construit, qui peut être le résultat par exemple d'une autre simulation MLACS. Si aucun potentiel n'est disponible, le deuxième choix est de créer un nombre $\mathrm{N}_{\mathrm{init}}$ de configurations, afin d'effectuer le calcul des énergies, forces et contraintes par DFT. Ces configurations sont créées en déplaçant de manière aléatoire les atomes autour des positions de la supercellule d'entrée. On notera que le potentiel de départ n'influe pas sur le résultat final, mais utiliser un potentiel pré-existant peut permettre d'accélérer la convergence. Une fois ce MLIP construit, la première itération peut commencer.

Dans le package, les dynamiques MLMD utilisent le thermostat de Langevin implémenté dans ASE. Afin d'assurer que les configurations générées échantillonnent bien l'ensemble canonique, il est nécéssaire de faire un grand nombre de pas et de jeter les premières configurations. Cependant, le MLIP ayant un faible coût, cette étape est généralement rapide.

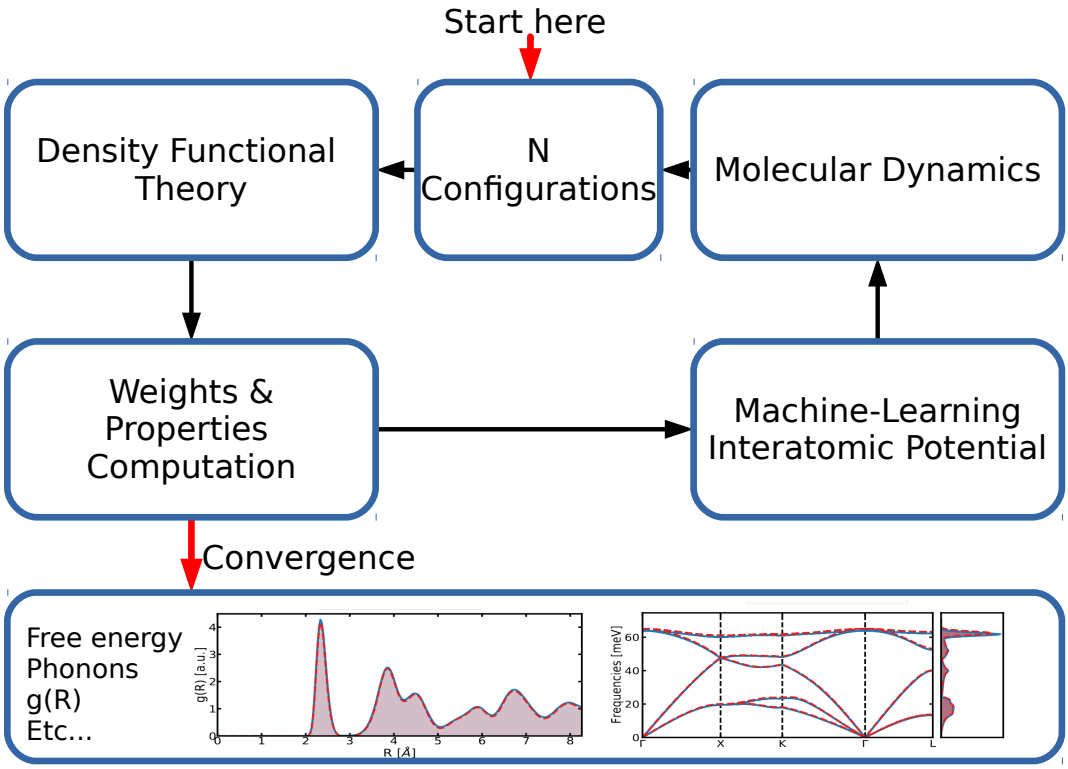


FIGURE 3.1 – Schéma de l'implémentation de MLACS

Un point important de la présente implémentation est la stratégie de repondération utilisée. Cette stratégie consiste, pour chaque itération, à calculer le poids des configurations issues des itérations précédentes pour le MLIP de l'itération en cours. Le but de cette étape est de limiter le nombre de calcul *ab initio* tout en obtenant une faible variance pour les propriétés calculées. Cette étape est assurée par la méthode MBAR (voir section 1.2.3) implémentée dans le package pymbar[45, 46].

En principe, n'importe quelle forme de MLIP linéaire peut être utilisée, la seule contrainte étant la présence d'un terme constant V_0 (ou de façon équivalente, une dimension de valeur constante 1). Pour des raisons de simplicité d'utilisation et de robustesse, nous utilisons ici le potentiel SNAP [55, 60, 179] tel qu'implémenté dans LAMMPS [180]. Le descripteur de ce potentiel, présenté dans la section 1.4.2, est basé sur une projection de l'environnement atomique sur une hypersphère de dimension 4. Pour l'étape d'ajustement du potentiel, le vecteur des données $\mathbf{Y}$ ainsi que les matrices des valeurs explicatives $\mathbf{X}$ et des poids $\mathbf{W}$ sont d'abords construites. Les formulations de $\mathbf{Y}$ et $\mathbf{X}$ sont identiques à celles présentées dans la section 1.4.3 du premier chapitre. La matrice de pondération $\mathbf{W}$ est quant à elle construite de façon à inclure à la fois les paramètres des fonctions de coût α et les poids w_n données par MBAR. Il s'agit d'une matrice diagonale, dont les élements sont

donnés par

$$\mathbf{W}_{\text{diag}} = \left[\alpha_E w_1 \quad \alpha_F w_1 \quad \dots \quad \alpha_S w_1 \quad \dots \quad \alpha_E w_{N_{\text{conf}}} \quad \alpha_F w_{N_{\text{conf}}} \quad \dots \quad \alpha_S w_{N_{\text{conf}}}\right] \tag{3.20}$$

où les $\alpha_F w_n$ sont répétés $3N_{at}$ fois, tandis que les $\alpha_S w_n$ sont répétés 6 fois (pour les 6 contraintes en notation de Voigt).

Les coefficients $\boldsymbol{\gamma}$ sont finalement calculés selon la formule

$$\boldsymbol{\gamma} = \left(\mathbf{X}^T \mathbf{W} \mathbf{X}\right)^{-1} \left(\mathbf{X}^T \mathbf{W} \mathbf{Y}\right) \tag{3.21}$$

grâce au module moindres carrés du package Numpy, qui utilise une décomposition en valeurs singulière.

En ce qui concerne la convergence, des essais préliminaires ont montré que les paramètres du MLIP présentent une grande variance, probablement issue du faible nombre de configurations utilisées. En conséquence, il est difficile de baser un critère de convergence sur ses paramètres. Néanmoins, le MLIP est ici un outil permettant de générer un ensemble de configurations. Il a donc été décidé de baser la convergence directement sur le calcul de ces propriétés physiques, en comparant les résultats entre plusieurs itérations de l'algorithme.

Finalement, avec cette implémentation, deux aspects permettent l'accéleration du calcul de propriétés physiques : (i) le faible nombre de configurations DFT nécéssaires et (ii) la possibilité d'effectuer les calculs DFT en parallèle une fois les configurations extraites des étapes de MLMD.

3.1.4 Exemples

Dans cette sous-section, nous verrons quelques exemples d'application de MLACS afin de montrer que cette méthode est (i) précise, (ii) rapide et (iii) converge avec une variance faible. Pour cela, nous comparerons les résultats calculés avec MLACS à ceux calculés par (AI)MD ainsi que par un échantillonage faisant appel à un modèle harmonique effectif (EHCS). [1]. Cette dernière méthode correspond à MLACS dans la limite où le potential machine-learning est un potentiel effectif harmonique.

Pour toutes les simulations MLACS présentées ici, le potentiel SNAP utilisera un paramètre $2J_{max} = 8$ et le rayon de coupure du potentiel est ajusté lors de la construction du MLIP à la première itération. Pour le poids du type d'atome i dans le descripteur SO(4) (voir eq. (1.66) de la première partie), on utilisera la formule $h_i = \frac{Z_i}{\sum_j Z_j}$, où Z_i est le numéro atomique du type d'atome i. On considèrera les simulations comme convergées si la différence entre les fréquences des phonons calculées avec TDEP entre deux itérations est inférieure à 0.5 meV. Les paramètres α_E et α_F seront de 1 pour tous les exemples.

Dans un premier temps, on utilisera des potentiels classiques comme potentiel de référence. Étant donné que ces potentiels sont plus rapides que les MLIP, les simulations MLACS sont plus lentes que les MD avec ces potentiels, et cela ne permettra pas de mettre en avant la rapidité offerte par l'échantillonage assisté par le machine-learning. Cependant, il est plus facile de faire des longues simulations MD avec ces potentiels moins coûteux, ce qui permet d'assurer que les propriétés servant de références sont bien convergées.

1. EHCS correspond à l'algorithme de SCHA présenté dans la figure 2.3, également présenté sous le nom de sTDEP [93]. L'implémentation utilisée ici possède une étape supplémentaire de repondération des configurations issues d'itérations précédentes, afin d'améliorer la variance des résultats

Silicium Tersoff à 1500K

Notre premier exemple sera le silicium dans sa phase diamant, à une température de 1500K. Pour le potentiel de référence que l'on utilise, un Tersoff modifié, cette température est très proche de la température de fusion et le système est donc très anharmonique. Cela nous permettera d'assurer que MLACS fonctionne dans des conditions d'utilisation non-triviales. On se basera sur une supercellule de $3 \times 3 \times 3$ fois la cellule conventionnelle, pour un total de 216 atomes.

Les résultats des simulations MLACS, MD et EHCS sont résumés sur la figure 3.2 a), où l'on compare les spectres de phonons renormalisés. Une première chose à remarquer est que l'on trouve un très bon accord entre MLACS et MD pour les fréquences de vibrations. Á l'inverse, EHCS surestime (sous-estime) les fréquences optiques (acoustiques) de phonons par rapport à l'AIMD.

Sur la figure 3.2 b), le poids de chacune des configurations avec MLACS est tracé, ce qui permet de montrer que l'approche de repondération permet effectivement de prendre en compte l'ensemble des calculs effectués avec le potentiel de référence. L'effet de cette pondération peut se mesurer avec le nombre effectif de configurations N_{eff}. Cette quantité, comptabilisant le nombre de configurations contribuant (effectivement) aux moyennes que l'on estime, peut se calculer à partir de l'équation

$$N_{\text{eff}} = \frac{(\sum_n w_n)^2}{\sum_n w_n^2} \tag{3.22}$$

La figure 3.2 c) montre l'évolution de N_{eff} en fonction de l'itération. Aux premières itérations, où le modèle n'est pas très bon, N_{eff} reste égal au nombre de configurations générées à l'itération en cours, soit 20. Quand le modèle s'améliore, aux itérations suivantes, la repondération commence à se mettre en place, et le nombre effectif de configurations augmente. Dès que le modèle est proche de la convergence, à partir de l'itération 4, chaque itération est l'occasion d'ajouter environ 20 configurations à N_{eff}. Par ailleurs, cette augmenation de N_{eff} est une observation de la convergence du MLIP et de la méthode.

Avec cette augmentation de N_{eff}, la pertinence statistique s'améliore au fur et à mesure de la simulation. Cela permet une convergence des fréquences de phonon sous le seuil de convergence de 0.5 meV, comme montré sur la figure 3.2 d). Dans une approche de ce type, la précision du résultat est proportionnelle à $\frac{1}{\sqrt{N_{\text{eff}}}}$. En l'absence de la procédure de repondération, la précision du résultat ne pourrait donc pas augmenter et serait limitée par le nombre de configurations utilisées. Le résultat final serait donc muni d'une grande incertitude. Cette précision a notamment été testée pour EHCS dans la référence [181]. On notera cependant que l'exemple donné dans cet article considère des conditions où l'on s'attend à peu d'anharmonicité, ce qui limite la variance du résultat.

La figure 3.3 présente les corrélations entre énergies (à gauche) et forces (à droite) du potentiel Tersoff et du MLIP. La couleur de chacun des points sur cette figure indique le poids final de la configuration de laquelle est issue la donnée. En pondérant les moindres carrés selon l'ensemble canonique, la précision du MLIP est concentrée sur les configurations ayant un poids important. Cela se remarque par les corrélations proches du linéaire pour les données issues de ces configurations. Cette bonne description peut être mesurée par l'erreur quadratique moyenne (RMSE) que l'on calcule ici (pour l'énergie) comme

$$\text{RMSE} = \sqrt{\sum_n w_n (\text{V}(\mathbf{R}_n) - \widetilde{\text{V}}_{\boldsymbol{\gamma}}(\mathbf{R}_n)^2} \tag{3.23}$$

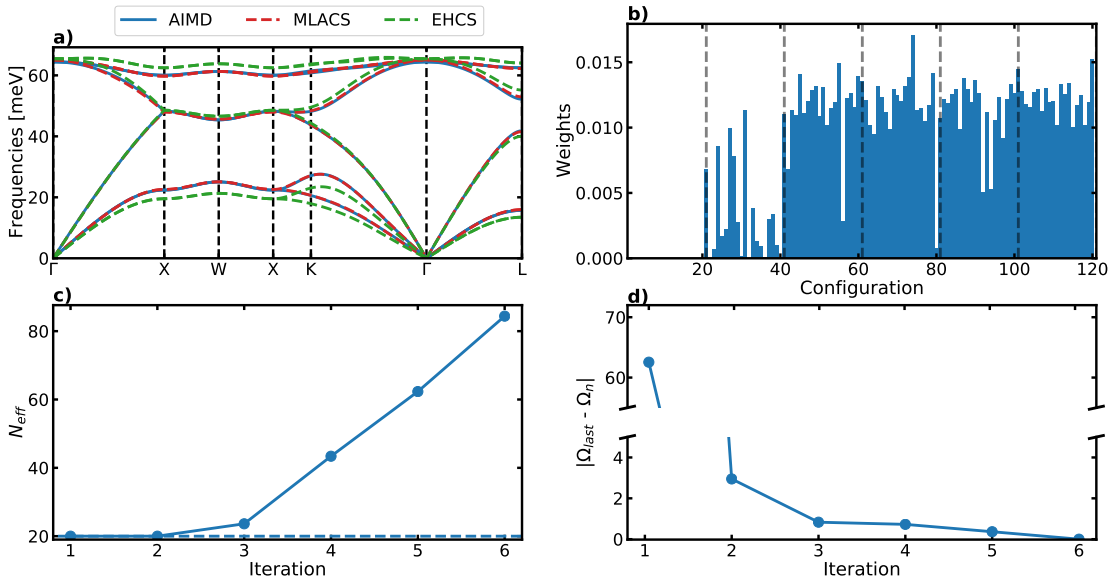


FIGURE 3.2 – Résultat pour le silicium Tersoff à 1500K. a) Comparaison entre les phonons calculés à l'aide de MD-TDEP (bleu), MLACS-TDEP (rouge) et EHCS (vert). b) Poids de chaque configuration pour la simulation MLACS. Les lignes tirées verticales séparent les configurations issues de différentes itérations. c) Nombre effectif de configurations à chaque itération de la simulation MLACS. La ligne horizontale en pointillé représente le nombre de configurations par itération (20). d) Convergence du spectre de phonons en fonction de l'itération pour la simulation MLACS.

où la somme porte sur l'ensemble des configurations. Des RMSE de 1.2 meV/at pour l'énergie et de 183 meV/Å pour les forces indiquent un bon ajustement, même si des MLIP plus complexes peuvent obtenir des descriptions plus précises. Au contraire, les données issues de configurations ayant un poids nul sont assez mal décrites. Cette mauvaise description n'a pas d'incidence sur le résultat final, ces configurations ne contribuant pas aux moyennes. Cela permet de mettre en évidence la résilience de MLACS face à l'extrapolation.

Outre le spectre de phonons de la figure 3.2, l'utilisation de TDEP permet de calculer des grandeurs thermodynamiques. L'énergie libre du système harmonique $\widetilde{\mathcal{F}}_0$ et l'énergie libre de TDEP $\widetilde{\mathcal{F}} = \widetilde{\mathcal{F}}_0 + \langle \mathrm{V}(\mathbf{R}) - \widetilde{\mathrm{V}}^{\mathrm{Harm}}(\mathbf{R}) \rangle$ sont présentées dans le tableau 3.1.

TABLEAU 3.1 – Comparaison des résultats de l'approximation harmonique effective entre MD, EHCS et MLACS pour le silicium Tersoff à 1500K. $\widetilde{\mathcal{F}}_0$ est l'énergie libre du système harmonique effectif, tandis que $\widetilde{\mathcal{F}} = \widetilde{\mathcal{F}}_0 + \langle \mathrm{V} - \widetilde{\mathrm{V}}^{\mathrm{harm}} \rangle$. L'entropie $\mathcal{S}$ et les constantes élastiques C_{ij} sont calculées à l'aide du système harmonique effectif. Le nombre de configurations calculées avec le vrai potentiel prend en compte toute les configurations, même celles d'initalisation (MLACS et EHCS) et de thermalisation pour l'AIMD.

	$\widetilde{\mathcal{F}}_0$ (eV/at)	$\widetilde{\mathcal{F}}$ (eV/at)	$\mathcal{S}$ (k_B/at)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	$\mathrm{N}_{\mathrm{confs}}$
AIMD	-0.487	-5.083	6.800	126	81	96	20000
EHCS	-0.499	-5.052	6.894	122	94	106	320
MLACS	-0.487	-5.083	6.796	123	83	96	140

Comme le suggéraient les spectres de phonons présentés précédemment, les accords pour l'énergie libre harmonique $\widetilde{\mathcal{F}}_0$ sont en excellent accord entre la MD et MLACS. Cet

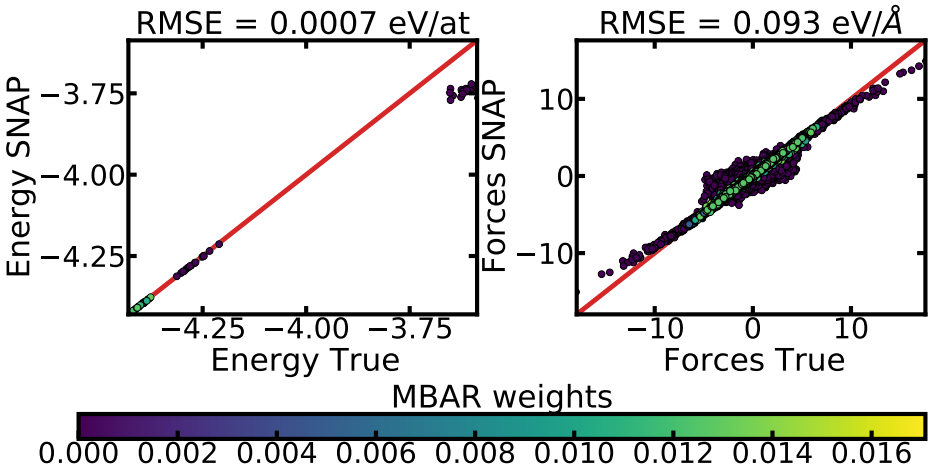


FIGURE 3.3 – Corrélations entre les énergies (à gauche) et les forces (à droite) du vrai potentiel et du MLIP pour le silicium Tersoff à 900K. Les couleurs correspondent aux poids des configurations à la fin de la simulation, et le trait rouge correspond à des corrélations linéaires. Les RMSE sont calculés selon une somme pondérée.

accord se retrouve également dans l'énergie libre de TDEP $\widetilde{\mathcal{F}}$, et ce malgré le faible nombre de configurations de la méthode de machine-learning (140 avec MLACS contre 20000 en MD). Pour EHCS, le résultat est moins bon, avec une différence de 12 meV/at pour $\widetilde{\mathcal{F}}_0$ et de 31 meV/at pour $\widetilde{\mathcal{F}}$.

Les résultats de cet exemple permettent de montrer que MLACS peut atteindre une précision de l'ordre du meV/at, même pour des cristaux très anharmoniques.

Alliage $Al_{0.5}Cu_{0.5}$ avec un potentiel ADP à 600K

Pour un premier exemple d'alliage, on simulera la solution solide $Al_{0.5}Cu_{0.5}$, à 600K au moyen d'un potentiel Angular-Dependent Potential (ADP). EHCS n'étant pas adapté à la simulation de systèmes désordonnés, la comparaison ne sera ici faite qu'entre MLACS et la MD. Pour extraire les phonons qui nous serviront d'exemple, on utlisera TDEP-SIFC.

Afin de limiter la complexité de la comparaison, on regardera ici les densités d'états de phonons, présentées sur la figure 3.4 a). Tout comme pour l'exemple précédent et malgré les difficultés inhérentes à la simulation d'alliage, on observe un très bon accord, avec une faible différence entre les deux résultats. Ces derniers montrent une fois de plus l'efficacité de l'approche de repondération, qui permet des résultats d'une grande précision.

Enfin, les différences d'énergie libre présentées dans le tableau 3.2 permettent de conclure à la possibilité d'utiliser MLACS pour la simulation d'alliage.

TABLEAU 3.2 – Similaire au tableau 3.1 pour la solution solide AlCu à 600K

	$\widetilde{\mathcal{F}}_0$ (eV/at)	$\widetilde{\mathcal{F}}$ (eV/at)	$\mathcal{S}$ (k_B/at)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	N_{confs}
MD	-0.104	-3.731	5.081	90	32	31	20000
MLACS	-0.103	-3.724	5.074	86	36	31	260

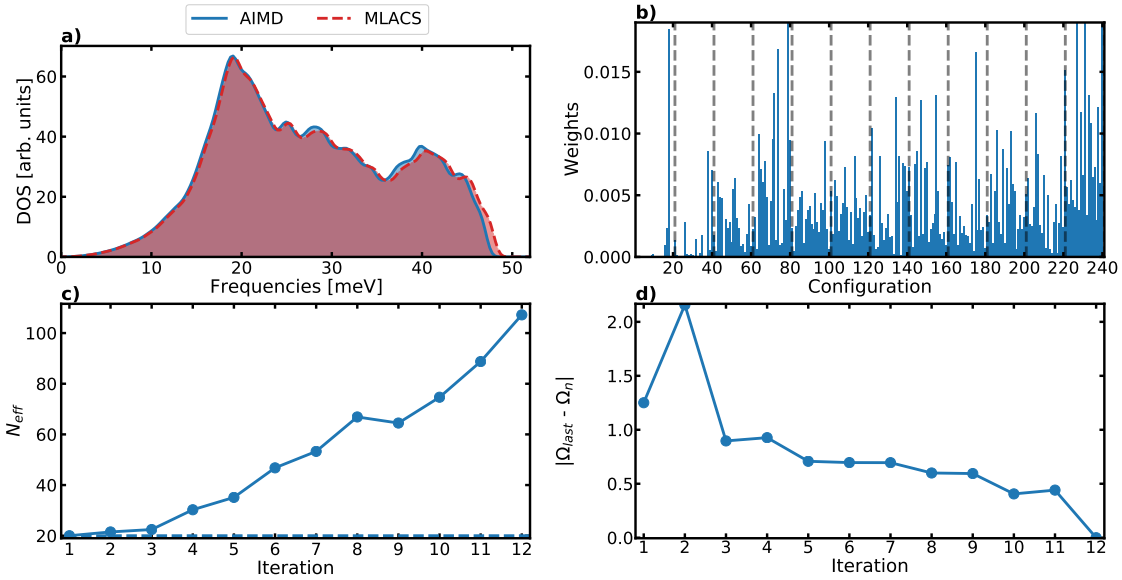


FIGURE 3.4 – Résultat pour l'alliage AlCu à 600K. a) Comparaison entre les DOS vibrationelles calculées à l'aide d'MD-TDEP (bleu) et MLACS-TDEP (rouge). b) Poids de chaque configuration pour la simulation MLACS. Les lignes tirées verticales séparent les configurations issues de différentes itérations. c) Nombre effectif de configurations à chaque itération de la simulation MLACS. La ligne horizontale en pointillé représente le nombre de configurations par itération (20). d) Convergence du spectre de phonons en fonction de l'itération pour la simulation MLACS.

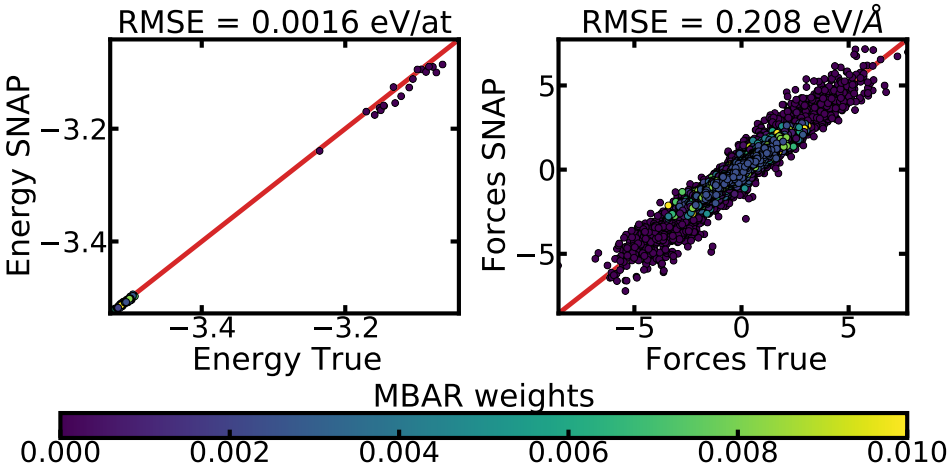


FIGURE 3.5 – Corrélations entre les énergies (à gauche) et les forces (à droite) du vrai potentiel et du MLIP pour l'alliage AlCu à 600K. Les couleurs correspondent au poids des configurations à la fin de la simulation. Pour plus de lisibilité, celles-ci ont été normalisées.

Uranium liquide avec un potentiel MEAM à 2500K

Le dernier exemple se basant sur un potentiel classique sera l'uranium dans sa phase liquide à 2500 K, avec un potentiel MEAM et une supercellule de 128 atomes. Cet exemple n'étant pas dans une phase solide, on ne pourra pas extraire de phonons des simulations. Pour cette raison, on comparera ici le PDF, qui sera la quantité que l'on cherchera à faire converger lors de cette simulation MLACS. Pour profiter au mieux de la réduction du nombre de configurations permise par MLACS, le PDF est calculé par la méthode de force-sampling.

Les résultats, tracés sur la figure 3.6, démontrent l'applicabilité de la méthode MLACS aux phases liquides. En effet, un très bon accord est retrouvé entre le PDF servant de référence et celui obtenu avec MLACS, malgré le faible nombre de configurations inclues dans ce dernier. De plus, malgré la très forte variance de l'énergie pour un liquide à cette température, l'accord pour l'énergie moyenne est très bon, avec une différence de seulement 6 meV/at (tab.3.3).

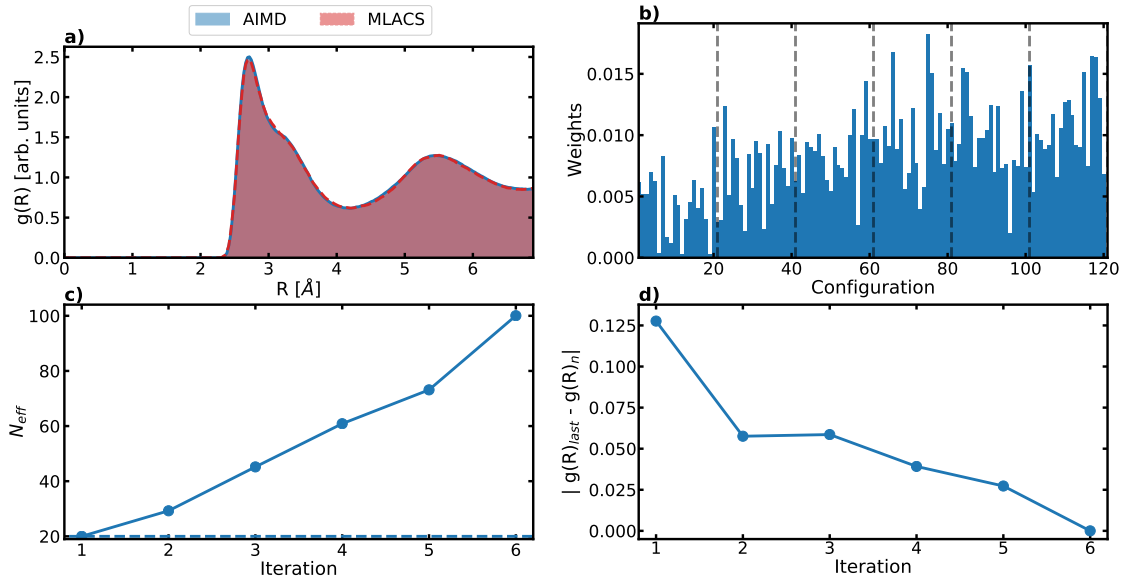


FIGURE 3.6 – Résultat pour l'uranium MEAM à 2500K. a) Comparaison entre le g(R) calculé à l'aide de MD (bleu) et MLACS. b) Poids de chaque configuration pour la simulation MLACS. Les lignes tirées verticales séparent les configurations issues de différentes itérations. c) Nombre effectif de configurations à chaque itération de la simulation MLACS. La ligne horizontale en pointillé représente le nombre de configurations par itération (20). d) Convergence du g(R) en fonction de l'itération pour la simulation MLACS.

Les corrélations entre le potentiel et le MLIP, présentées sur la figure 3.7 mettent en évidence une bonne représentation du modèle.

Ces trois exemples nous ont permis de montrer que MLACS est une méthode permettant d'obtenir des résultats d'une grande précision, avec une convergence assurée par l'implémentation proposée précédemment pour des systèmes cristallins, des corps purs, des solutions solides et des liquides. Cependant, en utilisant des systèmes munis de potentiels classiques, la réduction du coût de calcul n'est pas mise en valeur. Pour démontrer que la méthode proposée dans ce chapitre permet une accéleration de plusieurs

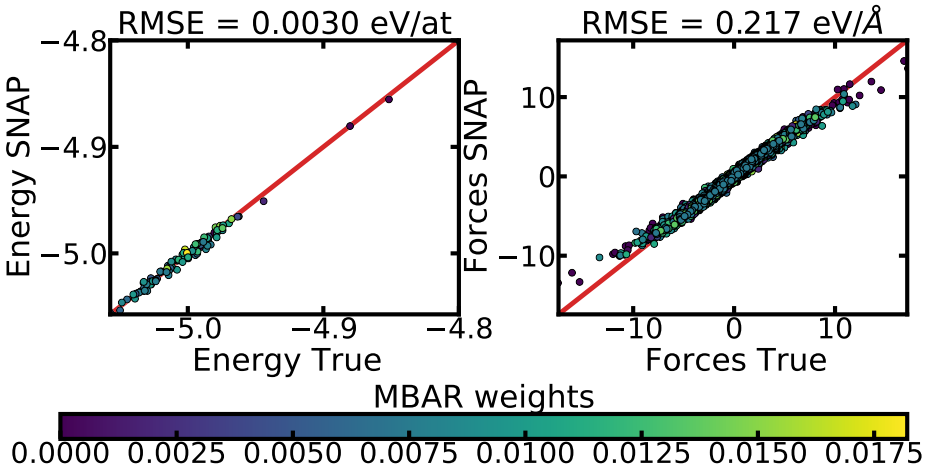


FIGURE 3.7 – Corrélations entre les énergies (à gauche) et les forces (à droite) du vrai potentiel et du MLIP pour l'uranium MEAM à 2500K. Les couleurs correspondent aux poids des configurations à la fin de la simulation.

TABLEAU 3.3 – Energie moyenne et nombre de configurations pour les simulations MD et MLACS.

	$\langle V(\mathbf{R})\rangle$ (eV/at)	N_{confs}
MD	-5.009	20000
MLACS	-5.003	140

ordres de grandeurs pour des calculs de propriétés en température, la suite des exemples présentera des simulations *ab initio*. Contrairement aux potentiels classiques, il est très coûteux d'effectuer des simulations AIMD et donc d'avoir des références convergées. Pour cette raison, les simulations de référence des exemples à venir ont été effectuées avec l'idée de faire converger uniquement les spectres de phonons. Une grande incertitude pourra cependant être présente sur les autres propriétés, en particulier celles faisant intervenir les moyennes de l'énergie potentielle $\langle V(\mathbf{R})\rangle$.

Tous les calculs DFT de la suite de ce chapitre ont été effectués avec le code Abinit.

Silicium à 900K

Comme premier exemple *ab initio*, on retrouve à nouveau le silicium diamant, qui est un système souvent utilisé pour tester des méthodes en matière condensée. On utilisera une supercellule similaire à celle de l'exemple Tersoff ci-dessus (mais avec le volume d'équilibre *ab initio*) et on se placera ici à une température de 900 K. Dans ces conditions, il a été montré, avec EHCS, que de l'anharmonicité commençait à apparaître dans le système [95, 182], qui est harmonique à basse température [109].

En ce qui concerne les paramètres DFT, le pseudopotentiel utilisé est de type norme-conservée avec une paramétrisation LDA de l'échange et corrélation. Pour la simulation de référence, plus de 4000 pas ont été effectués.

Les résultats des différentes simulations sont tracés sur la figure 3.8. Le critère d'arrêt

portant ici sur les différences de fréquences de phonons, la simulation MLACS s'est arrêtée à la deuxième itération, où les fréquences prédites différaient déjà de moins de 0.5 meV des fréquences de la première itération. Pour une simulation de production de propriétés physiques, une vérification de la convergence en effectuant au moins un troisème pas serait nécéssaire. Cependant, le but ici étant simplement de vérifier l'applicabilité de la méthode à un contexte *ab initio*, les résultats présentés porteront sur ces deux itérations. Malgré la convergence précoce, les résultats MLACS reproduisent extrêmement bien les résultats AIMD, tandis que EHCS surestime de quelques meV les fréquences optiques.

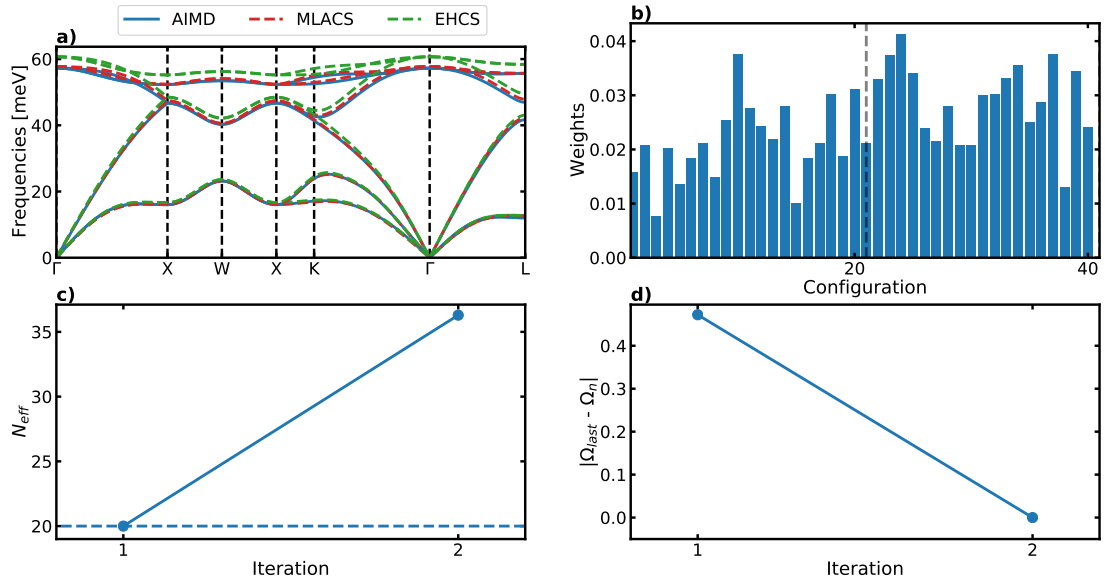


FIGURE 3.8 – Résultat pour le silicium à 900K. a) Comparaison entre les phonons calculés à l'aide d'AIMD-TDEP (bleu), MLACS-TDEP (rouge) et EHCS (vert). b) Poids de chaque configuration pour la simulation MLACS. Les lignes tirées verticales séparent les configurations issues de différentes itérations. c) Nombre effectif de configurations à chaque itération de la simulation MLACS. La ligne horizontale en pointillé représente le nombre de configurations par itération (20). d) Convergence du spectre de phonons en fonction de l'itération pour la simulation MLACS.

La figure 3.9 montre un excellent accord entre le modèle et la DFT, en particulier pour la description des forces. La faible anharmonicité du système permet d'expliquer la convergence rapide de la simulation.

Les grandeurs thermodynamiques extraites avec TDEP à partir des différentes simulations sont résumées dans le tableau 3.4. Pour la majorité des propriétés présentées, MLACS obtient des résultats plus proches de l'AIMD que EHCS. Cela est particulièrement visible pour les termes d'énergie-libre, $\widetilde{\mathcal{F}_0}$ et $\widetilde{\mathcal{F}}$, où MLACS reproduit l'AIMD au meV/at, alors que MLACS n'a demandé que 60 configurations DFT, contre 3546 pour l'AIMD. Pour ce système, un calcul d'état fondamental DFT prend de l'ordre de 3 minutes sur 2000 processeur. Ainsi, la réduction du nombre de configurations permet de réduire le temps de calcul de quelques jours pour l'AIMD à seulement quelques heures pour MLACS.

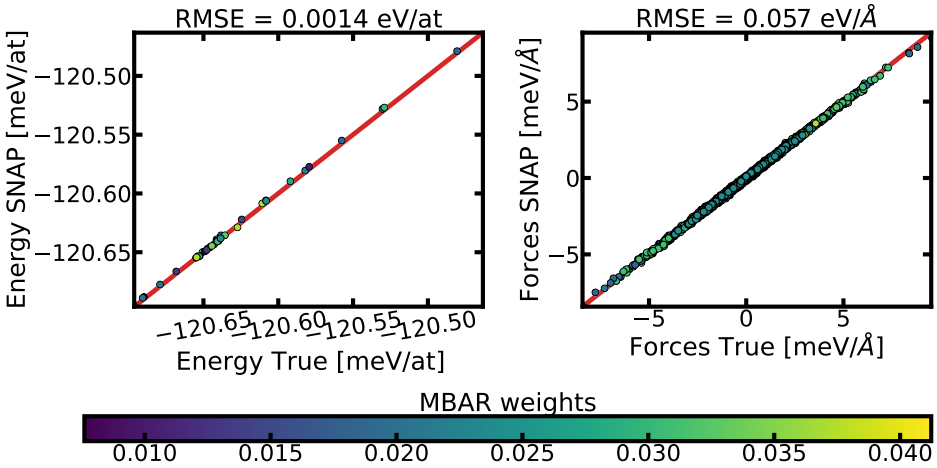


FIGURE 3.9 – Corrélations entre les énergies (à gauche) et les forces (à droite) du vrai potentiel et du MLIP pour le silicium à 900K. Les couleurs correspondent au poids des configurations à la fin de la simulation.

TABLEAU 3.4 – Similaire au tableau 3.1 pour le silicium à 900K

	$\widetilde{\mathcal{F}_0}$ (eV/at)	$\widetilde{\mathcal{F}}$ (eV/at)	$\mathcal{S}$ (k_B/at)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	N_{confs}
AIMD	-0.192	-120.956	5.544	141	70	80	3546
EHCS	-0.184	-120.951	5.449	145	71	86	160
MLACS	-0.192	-120.956	5.544	139	74	85	60

Bismuth à 500K

La deuxième application *ab initio* est le bismuth dans sa phase rhomboédrique à une température de 500K. Avec ces conditions, cela permet d'appliquer MLACS à un système plus fortement anharmonique que le précédent, la température considérée étant proche de la température de fusion (~ 550K). La supercellule utilisée, de $3 \times 3 \times 3$ la cellule unité, possède 128 atomes. Les calculs DFT utilisent un pseudo-potentiel à norme conservée, avec une fonctionnelle d'échange et corrélation GGA-PBE.

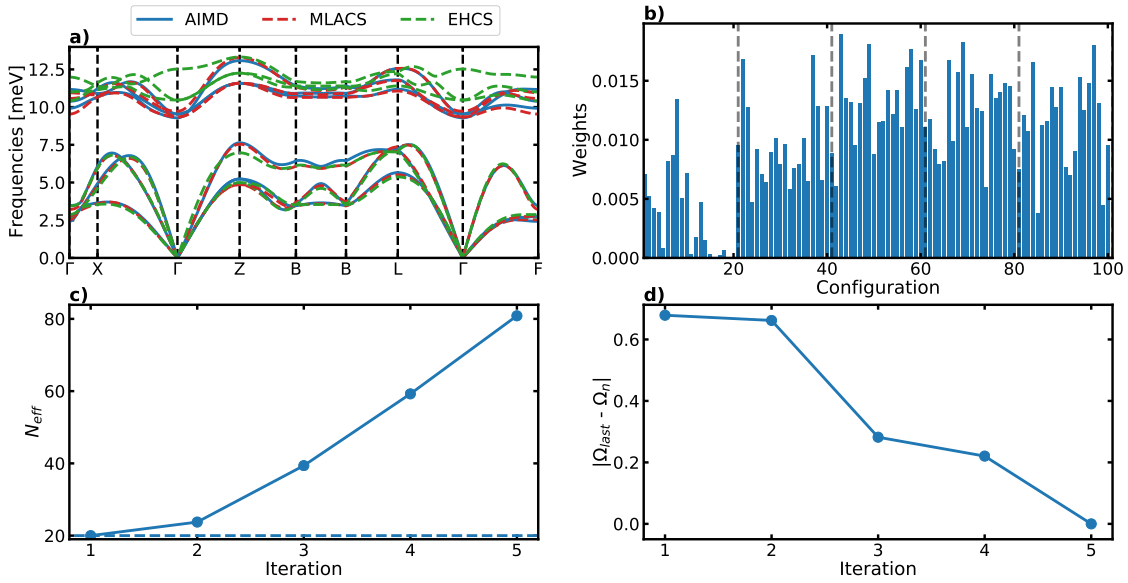


FIGURE 3.10 – Résultat pour le bismuth à 500K. a) Comparaison entre les phonons calculés à l'aide d'AIMD-TDEP (bleu), MLACS-TDEP (rouge) et EHCS (vert). b) Poids de chaque configuration pour la simulation MLACS. c) Nombre effectif de configurations à chaque itération de la simulation MLACS. d) Convergence du spectre de phonons en fonction de l'itération pour la simulation MLACS.

La figure 3.10 et le tableau 3.5 présentent les résultats pour chacune des trois méthodes, tandis que la figure 3.11 présente les corrélations entre le potentiel SNAP et la DFT. Comme pour le silicium, les résultats obtenus par MLACS sur le spectre de phonons présentent un meilleur accord avec l'AIMD que EHCS. En effet, comme pour le silicium, une partie des phonons optiques sont surestimés pour EHCS. Cette surestimation, particulièrement visible au point Γ, peut avoir des conséquences importantes pour la conductivité thermique. Au final, les phonons calculés avec MLACS n'ont nécessité que 120 calculs DFT (avec les configurations initiales), pour un nombre effectif de configurations de 80 (figure 3.10 c)). En comparaison, la simulation AIMD servant de référence à nécessité près de 4000 pas, soit environ 30 fois plus. Pour ce système, les calculs DFT d'état fondamental prennent environ 5 minutes sur 2000 processeurs. MLACS permet ainsi une réduction du temps de calcul similaire à celle observée précédement pour le silicium.

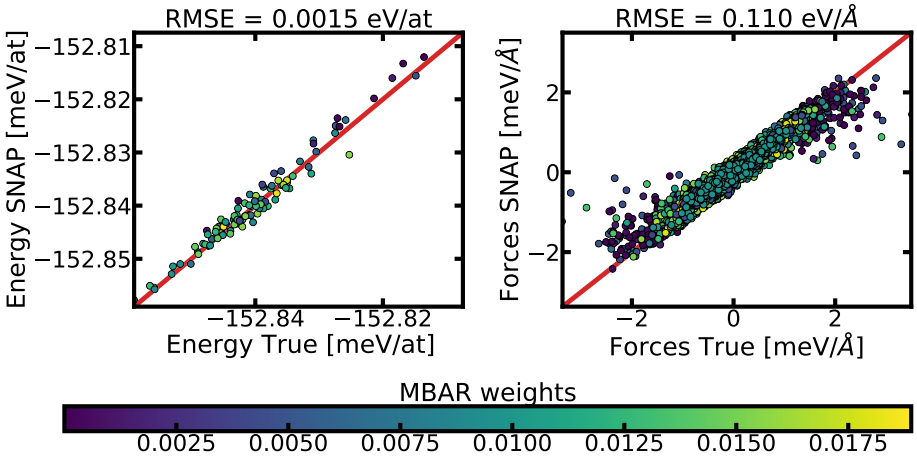


FIGURE 3.11 – Corrélations entre les énergies (à gauche) et les forces (à droite) du vrai potentiel et du MLIP pour le bismuth à 500K. Les couleurs correspondent aux poids des configurations à la fin de la simulation.

TABLEAU 3.5 – Similaire au tableau 3.1 pour le bismuth à 500K

	$\widetilde{\mathcal{F}_0}$ (eV/at)	$\widetilde{\mathcal{F}}$ (eV/at)	$\mathcal{S}$ (k_B/at)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	N_{confs}
AIMD	-0.234	-153.143	8.445	73	21	30	3579
EHCS	-0.231	-153.134	8.363	69	16	32	240
MLACS	-0.234	-153.140	8.447	70	25	32	120

MgO à 300 GPa et 8000K

Afin d'étudier un système en conditions extrêmes, le troisième exemple *ab initio* sera l'oxyde de magnésium dans sa phase B1 à une pression de 400GPa et à une température de 8000K. Une cellule de 64 atomes est utilisée, et les calculs DFT sont effectués au moyen du formalisme PAW et d'une fonctionnelle LDA.

Une fois de plus, les résultats MLACS se comparent très bien avec la référence AIMD (fig. 3.12 et 3.13 et tableau 3.6). Cet exemple permet en particulier de monter que, malgré la forte pression, et donc des fréquences de phonons plutôt élevées, la méthode permet de converger avec une précision inférieure au meV (3.12 d)). Cela résulte en une différence d'énergie libre (dans l'approximation harmonique effective) de l'ordre de la dizaine de meV entre MLACS et AIMD, contre une centaine de meV pour la différence EHCS et AIMD. De plus, les propriétés élastiques de l'AIMD sont bien reproduites par MLACS, avec une différence de l'ordre du pourcent. Une bonne description de ces propriétés est cruciale, ce matériau étant important pour le domaine de la géophysique planétaire. Cette convergence est permise par la repondération effectuée à chaque itération, qui permet d'augmenter rapidement le nombre effectif de configurations. Au final, seuls 160 configurations DFT on été calculées pour MLACS, contre 7000 avec l'AIMD. Si les calculs d'état fondamental DFT ne prennent que quelques minutes pour ce système, MLACS permet tout de même de réduire le temps de calcul d'environ une semaine à quelques heures.

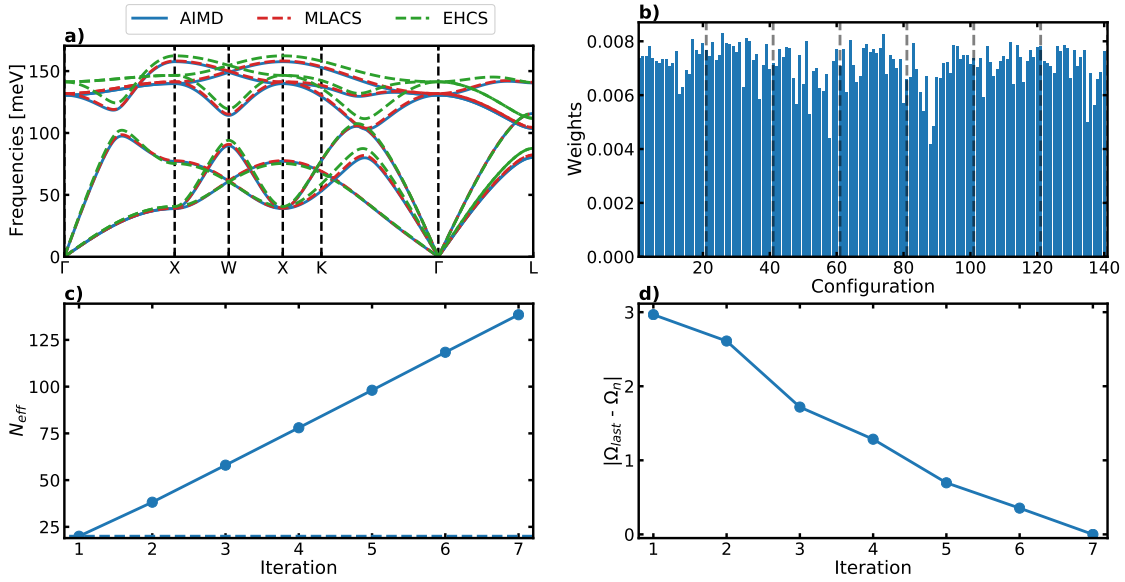


FIGURE 3.12 – Résultat pour MgO à 300 GPa et 8000K. a) Comparaison entre les phonons calculés à l'aide d'AIMD-TDEP (bleu), MLACS-TDEP (rouge) et EHCS (vert). b) Poids de chaque configuration pour la simulation MLACS. c) Nombre effectif de configurations à chaque itération de la simulation MLACS. d) Convergence du spectre de phonons en fonction de l'itération pour la simulation MLACS.

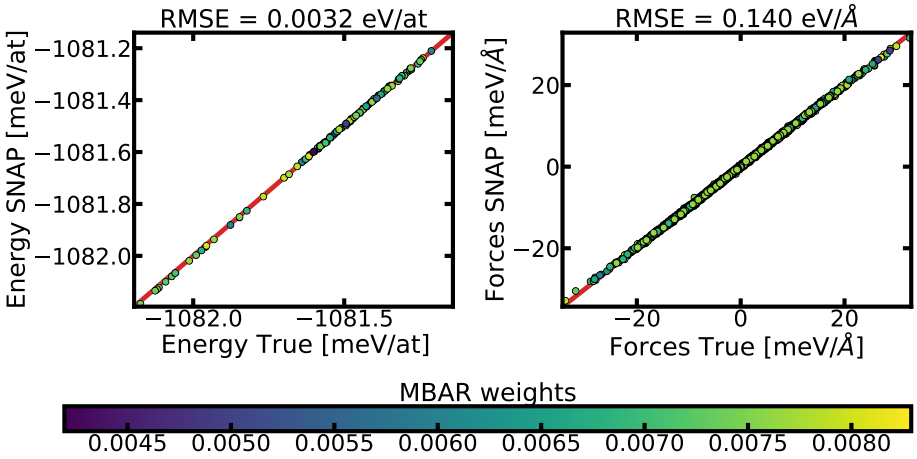


FIGURE 3.13 – Corrélations entre les énergies (à gauche) et les forces (à droite) du vrai potentiel et du MLIP pour MgO à 8000K et 300 GPa. Les couleurs correspondent aux poids des configurations à la fin de la simulation.

TABLEAU 3.6 – Similaire au tableau 3.1 pour MgO à 300 GPa et 8000K.

	$\widetilde{\mathcal{F}_0}$ (eV/at)	$\widetilde{\mathcal{F}}$ (eV/at)	$\mathcal{S}$ (k_B/at)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	N_{confs}
AIMD	-4.182	-1086.537	9.072	2651	675	174	7020
EHCS	-4.091	-1086.401	8.941	2828	528	189	720
MLACS	-4.163	-1086.530	9.045	2682	675	176	160

Zirconium à 1000K

L'exemple suivant est le zirconium dans sa phase BCC haute température, à 1000K. Tout comme l'uranium-γ, cette phase du zirconium est instable à basse température et sa stabilisation est permise par les effets explicites de température. Cela nous permet de tester MLACS sur un système fortement anharmonique, afin de voir si la méthode permet de décrire la stabilisation dynamique de la phase BCC.

Les résultats pour chacune des méthodes sont présentés sur la figure 3.14 et le tableau 3.7. Comme pour les systèmes précédents, on peut observer une surestimation des fréquences de phonons par la méthode EHCS par rapport aux résultats AIMD. Cependant, le système étant ici monoatomique, cette surestimation se fait pour les phonons acoustiques, soit pour l'ensemble du spectre. À l'inverse, le spectre calculé à l'aide de la méthode MLACS reproduit très bien le spectre AIMD. Ici, 160 configurations ont été générées à l'aide de MLACS, avec une repondération permettant d'obtenir plus de 100 configurations effectives (N_{eff}). L'accéleration en temps humain est plus importante que pour les systèmes précédent, les calculs DFT pour le zirconium demandant de l'ordre du quart d'heure pour converger. Ainsi, un calcul AIMD demandant presque deux mois de calculs sur 2000 processeurs peut être réduit à seulement deux jours de calculs avec MLACS avec le même nombre de processeur. La figure 3.15 présente les corrélations entre énergies et forces de la DFT et du modèle.

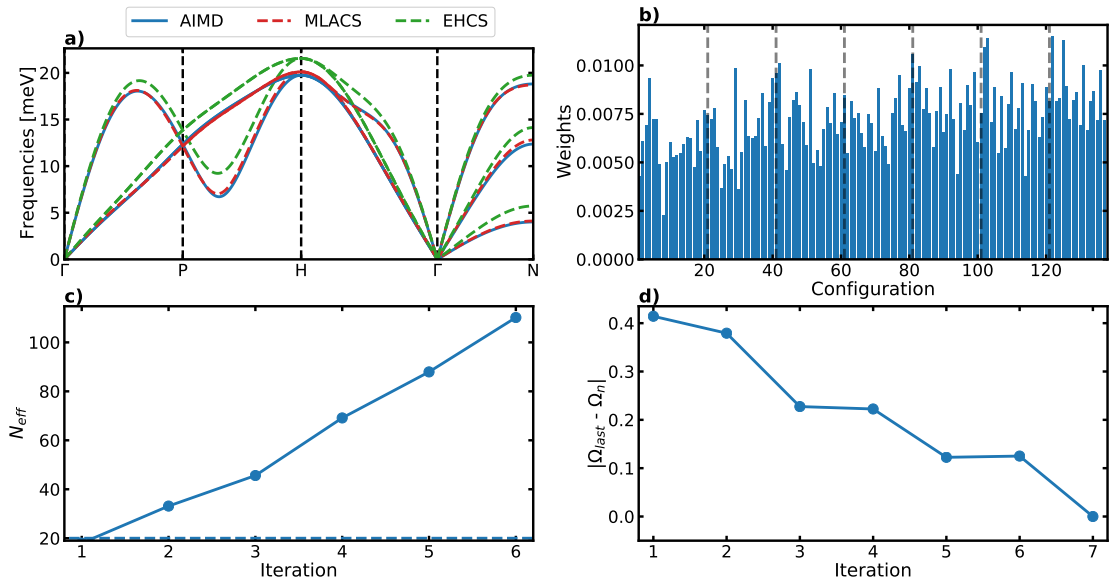


FIGURE 3.14 – Résultat pour le zirconium à 1000K. a) Comparaison entre les phonons calculés à l'aide d'AIMD-TDEP (bleu), MLACS-TDEP (rouge) et EHCS (vert). b) Poids de chaque configuration pour la simulation MLACS. c) Nombre effectif de configurations à chaque itération de la simulation MLACS. d) Convergence du spectre de phonons en fonction de l'itération pour la simulation MLACS.

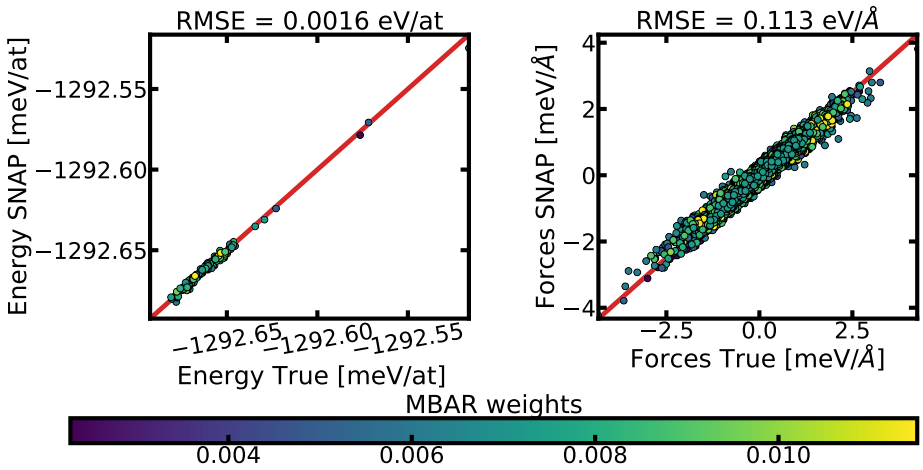


FIGURE 3.15 – Corrélations entre les énergies (à gauche) et les forces (à droite) du vrai potentiel et du MLIP pour le zirconium à 1000K. Les couleurs correspondent aux poids des configurations à la fin de la simulation.

TABLEAU 3.7 – Similaire au tableau 3.1 pour le zirconium à 1000K.

	$\widetilde{\mathcal{F}}_0$ (eV/at)	$\widetilde{\mathcal{F}}$ (eV/at)	$\mathcal{S}$ (k_B/at)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	N_{confs}
AIMD	-0.528	-1293.303	9.135	116	108	27	7758
EHCS	-0.497	-1293.276	8.771	122	109	31	100
MLACS	-0.526	-1293.298	9.109	118	110	28	160

Uranium à 1200K

Pour finir, la méthode MLACS a été appliquée sur la phase γ de l'uranium, à 1200K. Cette phase étant extrêmement anharmonique, il n'a pas été possible de faire converger la méthode EHCS, malgré plusieurs tentatives et points de départ (notamment en partant du résultat AIMD). La figure 3.16 a) permet de montrer que les phonons calculés avec MLACS reproduisent plutôt bien ceux obtenus à l'aide de l'AIMD, malgré l'impressionante anharmonicité de ce système ($\tilde{\sigma}$=0.71). Sur les figures 3.16 b), c) et d), on peut constater de nouveau l'importance de MBAR pour aider à la convergence. En effet, la première itération est très loin du résultat final, ce qui peut s'observer par la différence de fréquence de 10 meV entre le spectre convergé et le spectre de cette itération. Cette différence s'explique par une première itération qui sort de l'état BCC pour partir vers une structure non-physique (ressemblant à un verre). Cependant, dès la deuxième itération, l'état thermodynamique se rapproche du résultat final, ce qui se traduit par une baisse de cette différence de fréquence, et une augmentation du nombre effectif de configurations. Dans le résultat final, MBAR permet de ne garder que les configurations proches de l'état thermodynamique, et rejette donc les configurations issues des premières itérations. Ces configurations avec un poids nul sont mal décrites par le potentiel, comme le montre la figure 3.17. Néanmoins, comme pour les exemples précédents, les configurations contribuant de façon non-négligeable aux moyennes ont une plutôt bonne description par le potentiel SNAP.

Au final, sur les 140 configurations DFT, le nombre effectif de configurations final est de 55.

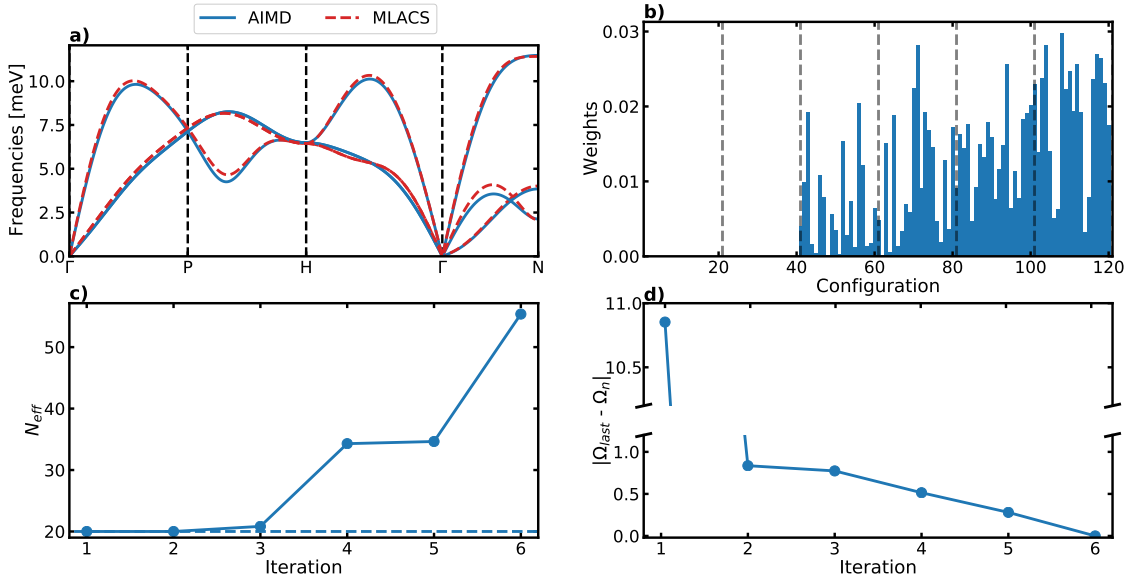


FIGURE 3.16 – Résultat pour l'uranium à 1200K. a) Comparaison entre les phonons calculés à l'aide d'AIMD-TDEP (bleu), MLACS-TDEP (rouge) et EHCS (vert). b) Poids de chaque configuration pour la simulation MLACS. c) Nombre effectif de configurations à chaque itération de la simulation MLACS. d) Convergence du spectre de phonons en fonction de l'itération pour la simulation MLACS.

Cet exemple est intéressant car il permet de mettre en évidence l'accéleration que peut apporter la méthode MLACS. En effet, avec seulement 140 configurations, MLACS permet une diminution drastique du coût en temps de calcul. En comparaison, la simulation AIMD sur ce système, particulièrement anharmonique, demande environ 5000 pas (et donc configurations) pour obtenir un spectre de phonons convergé. Outre le coût en temps

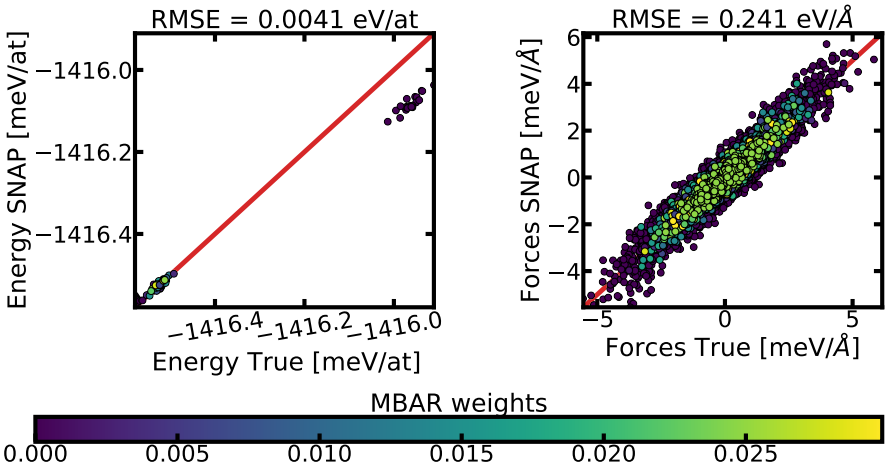


FIGURE 3.17 – Corrélations entre les énergies (à gauche) et les forces (à droite) du vrai potentiel et du MLIP pour l'uranium à 1200K. Les couleurs correspondent aux poids des configurations à la fin de la simulation.

TABLEAU 3.8 – Similaire au tableau 3.1 pour l'uranium à 1200K.

	$\widetilde{\mathcal{F}}_0$ (eV/at)	$\widetilde{\mathcal{F}}$ (eV/at)	$\mathcal{S}$ (k_B/at)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	N_{confs}
AIMD	-0.894	-1417.593	11.645	126	124	30	5981
MLACS	-0.887	-1417.570	11.579	127	125	41	140

de calcul, ce grand nombre de calculs DFT pour l'AIMD demande un coût en temps humain très important. En particulier, la simulation de référence de cet exemple a pris 2 mois de simulations sur un peu plus de 4000 processeurs, la convergence du cycle auto-cohérent de la DFT demandant approximativement une heure. En comparaison, le résultat MLACS, sur le même système, a été obtenu en 2 jours. Cette accéleration en temps humain est permise à la fois par le nombre réduit de configurations et par la possibilité de lancer les calculs DFT d'une itération en parallèle.

3.1.5 Discussions et perspectives

MLACS est une nouvelle méthode et possède donc de nombreuses possibilités d'améliorations. Par exemple, jusqu'à présent, nous nous sommes concentrés sur l'échantillonage de l'ensemble canonique, plus particulièrement des ensembles NVT et NPT. Néanmoins, le formalisme peut aisément s'étendre à d'autres ensembles, par exemple des ensembles non-boltzmanniens commes les ensembles multi-thermaux.

Une autre perspective d'améloriation porte sur l'implémentation des équations. Celle présentée ici se base une approche auto-cohérente. Une telle approche possède plusieurs avantages, notamment la possibilité de paralléliser certains calculs *ab initio*. Cependant, cet avantage peut devenir un inconvénient car il nécessite une grande puissance de calcul, qui n'est pas toujours accessible. De plus, cette parallélisation s'avère difficile à mettre en place techniquement. Néanmoins, d'autres implémentations sont possibles. Par exemple, une approche similaire à celles du code SSCHA [82], où la fonction de coût est minimisée par descente de gradient pourrait être utilisée. Celle-ci demandant également de générer un ensemble de configurations à plusieurs reprises, les problèmes inhérents à la parallélisation des calculs *ab initio* demeure. Une autre implémentation, ne possédant pas ces problèmes de parallélisation, est réalisable en effectuant une génération *on the fly* des configurations. Les premiers essais utilisant cette approche sont encourageants, montrant une simplicité à la fois d'utilisation et de programmation.

Similarité avec SCHA

La méthode MLACS peut être vue comme une généralisation de SCHA pour des potentiels machine-learning linéaires de formes arbitraires. En effet, l'énergie-libre de Gibbs-Bogoliubov (eq.3.7) est la même que celle minimisée par SCHA, mais avec un MLIP. Ainsi, en utilisant pour descripteur la fonction $\widetilde{\mathbf{D}}(\mathbf{R}) = \frac{1}{2}(\mathbf{R}-\boldsymbol{\mathcal{R}})^{\mathrm{T}}(\mathbf{R}-\boldsymbol{\mathcal{R}})$, on retrouve exactement le SCHA. Il existe cependant quelques différences conceptuelles entre MLACS et SCHA.

Pour commencer, SCHA a été pensé pour étudier des cristaux anharmoniques. Ainsi, en resolvant SCHA, des propriétés physiques sont directement calculables, tels que l'énergie libre ou le spectre de phonons. Cela est permis par la forme harmonique du potentiel effectif, qui possède une solution analytique. Le désavantage de cette propriété est que SCHA n'est applicable qu'aux cristaux. De plus, la forme harmonique (qui correspond à une distribution gaussienne) peut être limitée pour certains systèmes où l'anharmonicité est très importante. À l'inverse, la forme plus libre du potentiel effectif dans MLACS permet d'appliquer la méthode pour n'importe quel type de distribution, et donc de système. Cependant, les propriétés thermodynamiques telles que l'énergie libre ou le spectre de phonons nécessitent alors un post-traitement des données (en appliquant par exemple

TDEP aux configurations extraites ou en faisant de l'intégration thermodynamique pour le potentiel effectif).

Une autre différence provient du fait que pour SCHA, le moindres carrés itératif sur les forces est une minimisation directe de la divergence de Kullback-Leibler (et donc de l'énergie-libre de Gibbs-Bogoliubov). Cette propriété est permise par la forme harmonique du $\widetilde{V}_{\boldsymbol{\gamma}}$ dans SCHA. Dans MLACS, le potentiel effectif linéaire est arbitraire ce qui nous oblige à modifier la fonction de coût pour pouvoir inclure les forces 3.1.1.

Comparaison avec les méthodes de machine-learning usuelles

Une particularité de notre approche est le changement de point de vue par rapport aux méthodes de machine-learning utilisées habituellement dans le domaine de la matière condensée. En effet, une grande proportion des travaux mêlant machine-learning et matière-condensée cherche à reproduire la SBO d'un système, dans la continuité des potentiels interatomiques classiques. À l'inverse, MLACS a pour but de reproduire la distribution canonique du système. Si les deux approches sont liées [2], le résultat est différent. En effet, pour les méthodes usuelles, le résultat est un MLIP, qui servira ensuite à effectuer des simulations à partir de cette SBO approximée. Ainsi, une fois ce MLIP construit, toutes sortes de conditions thermodynamiques sont accessibles, avec un coût en temps de calcul réduit. Cependant, le MLIP (et donc les résultats *a posteriori*) est très dépendant de la base de données ayant servi à sa construction à cause de l'extrapolation. Pour MLACS, le résultat est un ensemble de configurations permettant d'approcher la vraie distribution canonique, le MLIP étant un outil auxiliaire permettant l'obtention des résultats. Du fait de sa construction auto-cohérente, la méthode s'affranchit du problème de surapprentissage. Cependant, le résultat est lié à une condition thermodynamique donnée, et obtenir des résultats pour de nouvelles conditions demande d'effectuer une nouvelle simulation, calculs *ab initio* compris. Enfin, MLACS permet aussi d'obtenir des propriétés qui sont généralement inaccessibles aux MLIP : les propriétés électroniques. On peut noter que les deux approches mentionnées précédement (basées sur la distribution canonique ou sur la SBO), peuvent être combinées, en utilisant par exemple MLACS pour générer la base de données permettant de construire un MLIP.

3.1.6 Conclusion

Ce chapitre nous a permis d'introduire une nouvelle méthode de simulation de systèmes atomiques à température finie : MLACS. Celle-ci combine la malléabilité des MLIP avec les techniques d'échantillonage variationnelle, afin d'obtenir une méthode rapide et précise et dont l'implémentation permet une convergence contrôlée.

Le but des exemples présentés précédemment était de mettre en évidence ces caractéristiques, en comparant MLACS avec la méthode de référence qu'est l'AIMD. La taille et la complexité des systèmes utilisés étaient similaires à ce que l'on trouve généralement dans la littérature. En diminuant le coût de calcul de plusieurs ordres de grandeurs, MLACS permet donc d'étendre les possibilités de systèmes que l'on peut étudier dans une approche *ab initio*. Il devient par exemple possible d'étudier des systèmes plus grands ou avec des

2. En particulier pour les MLIP linéaire, où les deux approches utilisent une régression par moindres carrés pour ajuster le potentiel.

structures électroniques plus complexes, comme par exemple les dioxydes d'actinides.

Chapitre 4

Dioxyde d'uranium et dioxyde de plutonium

Sommaire

4.1 Présentation des systèmes 146
4.1.1 Propriétés structurelles de UO_2 et PuO_2 147
Structure électronique et propriétés magnétiques de UO_2 et PuO_2 . 147
Structure électronique théorique de UO_2 et PuO_2 148
4.1.2 La dynamique du réseau des dioxydes d'actinides 151
Propriétés vibrationelles de UO_2 151
Propriétés vibrationelles de PuO_2 152
4.1.3 Paramètres des calculs DFT+U utilisés dans ce travail 152
Quelques notes sur les matrices d'occupations 153
4.2 Étude des effets de la température sur le dioxyde d'uranium 153
4.2.1 État fondamental de UO_2 154
4.2.2 Validation de MLACS appliqué à UO_2 154
Comparaison avec l'AIMD 155
Effets du paramagnétisme sur les phonons dans UO_2 158
4.2.3 Effets de la température sur les propriétés de UO_2 160
Effets intrinsèques de la température sur les phonons de UO_2 . . . 160
Effets extrinsèques de la température sur les phonons de UO_2 . . . 162
Propriétés élastiques 165
Conductivité thermique 166
4.2.4 Conclusions 168
4.3 Étude des effets de la température sur le dioxyde de plutonium 169
4.3.1 État fondamental de PuO_2 170
4.3.2 Effets de la température sur le dioxyde de plutonium 170
Effets intrinsèques de la température sur les phonons de PuO_2 . . . 170
Effets extrinsèques de la température sur les phonons de PuO_2 . . . 171
Propriétés élastiques de PuO_2 173
Conductivité thermique de PuO_2 174
4.3.3 Conclusions 176

La filière des réacteurs nucléaires la plus répandue dans le monde est celle des réacteurs à eau pressurisée, dont le combustible standard est le dioxyde d'uranium. Si UO_2 possède des avantages en tant que combustible nucléaire (haute température de fusion (3138K), une seule phase, ...), l'inconvénient majeur de ce matériau est sa faible conductivité thermique. Ceci provient de son caractère isolant, la conduction thermique n'étant assurée que par les phonons. La température étant fortement inhomogène à l'intérieur des pastilles de combustible, la conductivité thermique l'est aussi, ce qui affecte les propriétés mécaniques et thermodynamique de UO_2 [183]. Ainsi, dans le but d'accroître la sécurité des réacteurs nucléaires, l'industrie nucléaire concentre depuis une dizaine d'années son attention sur les combustibles tolérants aux accidents , ce qui demande le développement de matériaux avec une conductivité thermique améliorée [184]. Du fait des réactions de fission des atomes d'uranium et de certains produits de fission, la température au coeur du réacteur peut atteindre les 1200K. En conséquence, une compréhension du comportement des dioxydes d'actinides à haute température est primordiale pour assurer le bon fonctionnement et la sécurité des réacteurs. Si de nombreuses études expérimentales ont porté sur l'étude des effets de la température sur les dioxydes d'actinides, la plupart des travaux théoriques se basent sur des simulations avec des potentiels interatomiques classiques. Dans ce travail, nous nous intéresserons à deux dioxydes d'actinides, UO_2 et PuO_2, afin d'apporter une approche *ab initio* à l'étude des effets de la température sur ces systèmes.

4.1 Présentation des systèmes

4.1.1 Propriétés structurelles de UO_2 et PuO_2

À pression ambiante, les dioxydes d'actinides cristallisent avec une structure fluorine, de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. Cette structure, représentée sur la figure 4.1, peut être vue comme un réseau cubique faces centrées d'ions actinides 4+ avec les ions oxygène 2- occupant les sites tétraédriques interstitiels. Pour UO_2, cette phase n'est cependant pré-

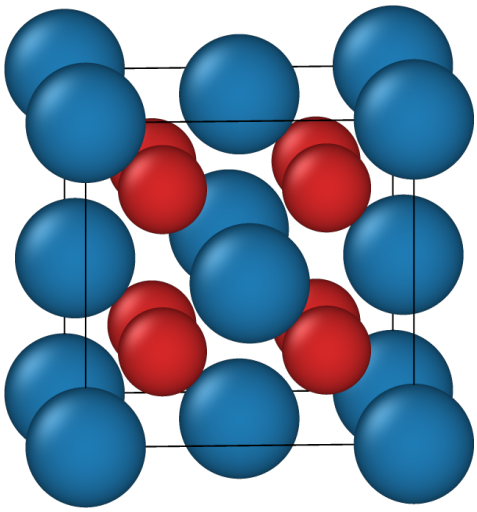


FIGURE 4.1 – Structure fluorine des dioxydes d'actinides. Les atomes d'oxygène et d'actinides (U, Pu) sont représentés respectivement par les sphères bleues et rouges.

sente qu'au dessus d'une température $T_n = 30.8$K. En dessous de T_n, on observe un effet Jahn-Teller, qui se traduit par une distorsion du sous-réseau d'oxygène [185, 186].

Structure électronique et propriétés magnétiques de UO_2 et PuO_2

Malgré l'apparente simplicité de la structure fluorine, les propriétés électroniques et magnétiques des dioxydes d'actinides montrent une grande richesse. Premièrement, les fortes corrélations électroniques des orbitales $5f$ entraînent une localisation de ces dernières. De plus, la présence d'un champ cristallin, ajouté au couplage spin-orbite important de ces systèmes, entraîne une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie des électrons $5f$. À cause de ces phénomènes, l'état fondamental des dioxydes d'actinides, et en particulier de UO_2 a été longuement débattu depuis les années 50 [8, 10, 187].

Les fonctionnelles d'échange et corrélation (semi)locales (LDA et GGA) prédisent les dioxydes actinides comme étant des métaux ferromagnétiques et non des isolants comme ils le sont en réalité. Cette description provient des limitations de ces fonctionnelles pour décrire les électrons corrélés. Pour UO_2, le gap électronique, de 2.1 eV[188], est associé à une transition $5f \rightarrow 5f$, ce qui fait de UO_2 un isolant de Mott. En revanche, PuO_2 est un isolant à transfert de charge avec un gap de 2.80 eV[189] associé aux transitions entre des orbitales $2p$ de l'oxygène et des orbitales $5f$ du plutonium [17].

La théorie du champ cristallin permet de donner une estimation du magnétisme de

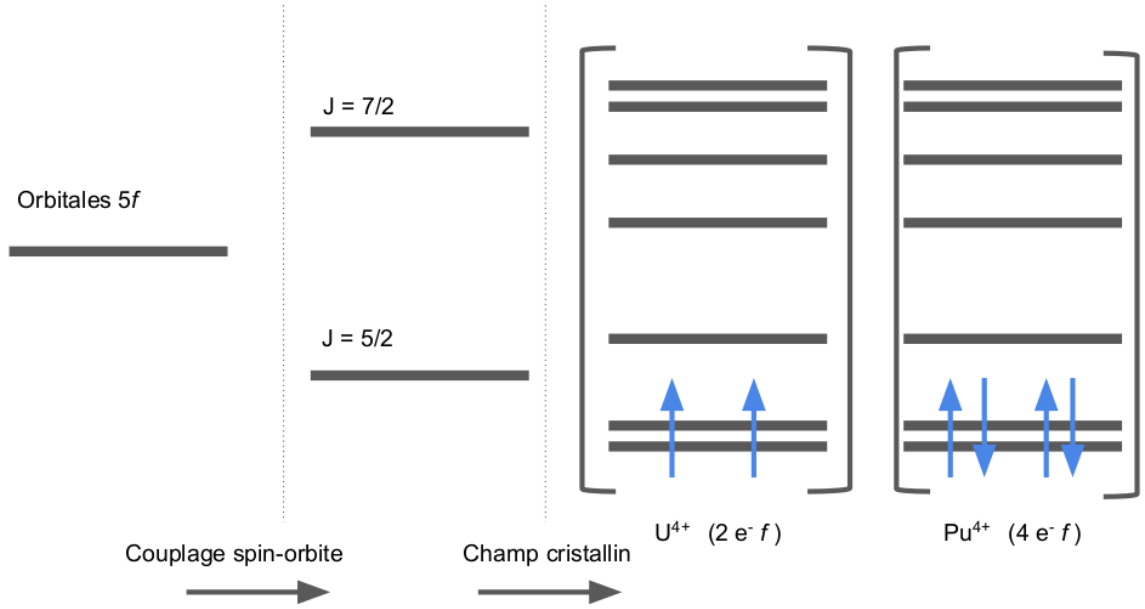


FIGURE 4.2 – Illustration de l'application de la théorie du champ cristallin à UO_2 et PuO_2

ces systèmes. En appliquant le couplage spin-orbite suivi du champ cristallin sur les orbitales $5f$ des ions actinides 4+, celles-ci sont divisées en 7 états, certains possédant des dégénérescences. Le remplissage de ces états, illustré sur la figure 4.2 pour UO_2 et PuO_2, permet de retrouver le magnétisme de l'état fondamental de ces systèmes. L'application de cette théorie prédit un moment magnétique effectif pour UO_2 et une absence de moment magnétique pour PuO_2. Bien que négligeant les corrélations électroniques, ces prédictions sont en accord avec les résultats expérimentaux, qui observent un état fondamental AFM pour UO_2 et une absence de magnétisme pour celui de PuO_2. On notera cependant qu'au delà de la température de Néel T_n, l'ordre magnétique de UO_2 est perdu, et le système devient paramagnétique (PM).

Structure électronique théorique de UO_2 et PuO_2

Arriver à une description satisfaisante de la complexité présentée précédemment demande d'importants développements théoriques. En effet, nous avons déjà mentionné les limitations des fonctionnelles (semi)locales pour prédire le caractère isolant des dioxydes d'actinides. Ainsi, modéliser ces systèmes nécéssite d'inclure l'effets des fortes corrélations des électrons $5f$.

Plusieurs méthodes ont été utilisées, parmi lesquelles on notera les fonctionnelles hybrides [190], la DFT couplée à la théorie du champ moyen dynamique [191] et la DFT+U, décrite dans le premier chapitre. Les différents travaux théoriques effectués sur l'état fondamental de UO_2 et de PuO_2 sont cohérents entre eux, sous la contrainte que l'obtention de l'état fondamental ait été assurée. En effet, comme présenté dans la première partie, le terme U de Hubbard ajouté à la DFT entraîne la présence de nombreux minima locaux. C'est d'ailleurs dans le but de décrire PuO_2 (et Pu_2O_3)que la méthode d'imposition des matrices d'occupations a été mise en place par Jomard *et al* [36–39] (voir sec.**??** de la première partie). Les résultats de différentes études portant sur l'état fondamental de UO_2 sont résumés dans le tableau 4.1

TABLEAU 4.1 – Comparaison de différents résultats sur l'état fondamental de UO_2 dans la phase fluorine.

Auteurs	Approximation	magnétisme	U (eV)	J (eV)	a_0 (Å)	gap électronique (eV)
Expérience		3**k**			5.47	2.1
Dorado [37]	PBE + U	1**k**	4.5	0.51	5.57	2.3
Dorado [39]	LDA + U	1**k**	4.5	0.54	5.41	2.3
Dorado [39]	LDA + U	PM[1]	4.5	0.54	5.42	2.4
Pegg [192]	PBE + U + SOC	3**k**	3.35	0	5.47	2.06
Shi [193]	PBE + U	1**k**	4.0	0.51	5.55	2.1
Prodan [194]	PBE0[2]	1**k**			5.45	3.1
Prodan [194]	HSE[2]	1**k**			5.46	2.4
Dudarev [195][3]	LDA + U + SOC	3**k**	3.46	0.3	5.47	2.1

[1] Paramagnétisme modélisé par une méthode de SQS magnétique.
[2] Fonctionnelles hybrides.
[3] Pour cette étude, le paramètre de maille n'a pas été optimisé, le paramètre de maille expérimental ayant été utilisé. En revanche, ce sont les paramètres U et J qui ont été optimisés.

Comme observé régulièrement avec les fonctionnelles semilocales, ces résultats montrent une surestimation (sous-estimation) du paramètre de maille par la fonctionnelle GGA (LDA). De plus, les paramètres U et J de la DFT+U semblent avoir une influence sur les propriétés calculées, notamment le gap électronique. Un dernier point important à noter sur ces résultats est la description du magnétisme. En effet, l'ordre AFM de UO_2 à basse température a fait l'objet de débats pendant plusieurs décénnies. Le consensus actuel porte sur un ordre AFM 3**k** non-collinéaire. Cependant, on remarque que la plupart des résultats de la littérature portent sur une description AFM 1**k** collinéaire. Selon la référence [195], la stabilisation de l'ordre 3**k** est fortement influencée par l'importance du SOC dans UO_2. Cette observation est cohérente avec les résultats de [38] qui observent un magnétisme AFM-1**k**, avec des calculs négligeant le SOC ou avec ceux de [196], qui observent un ordre 3**k** en incluant le SOC. Les effets relativistes, bien que usuellement négligés, sont en effet importants dans les dioxydes d'actinides et une description complète nécessite l'inclusion du SOC. Néanmoins, ces effets restent moins importants que ceux des corrélations électroniques, et la négligence du SOC semble pertinente, au moins en première approximation pour gagner en temps de calcul.

Au final, l'ensemble des résultats théoriques montrent que l'approximation par un système AFM-1**k**, sans couplage spin-orbite et avec des paramètres $U \approx 4.5$ eV et $J \approx 0.51$ eV apporte une description, certe incomplète, mais satisfaisante de UO_2. Avec cette approximation, le paramètre de maille UO_2 théorique est d'approximativement 5.46 Å et 5.57 Å pour les fonctionnelles LDA+U et GGA+U, respectivement, soit une différence de l'ordre de 1% avec le paramètre de maille expérimental. Ces paramètres apportent également une bonne description d'autres propriétés de UO_2, comme par exemple le gap électronique ou l'énergie de cohésion.

Si les résultats précédents portaient sur la phase fluorine, on retrouve, dans de plus faibles proportions, quelques résultats sur la distorsion de Jahn-Teller présente à basse température pour UO_2 [38, 195]. On notera ici surtout que ces résultats montrent que

la DFT+U avec des paramètres similaires à ceux décrits précédemment est capable de retrouver la présence d'une distorsion plus stable que la phase de haute-symétrie[38].

Pour PuO_2, le faible nombre de résultats expérimentaux, comparé à UO_2, rend l'analyse précédente plus compliquée. On trouve néanmoins de nombreuses études *ab initio* sur ce système, dont certains résultats sont représentés sur le tableau 4.2.

L'observation d'un état fondamental expérimental diamagnétique pour PuO_2 ne rend pas l'étude de ce système plus simple. En effet, les travaux comparant la stabilité d'un ordre magnétique contre l'état diamagnétique résulte en un état fondamental AFM-1**k**[196, 197], sans SOC. En incluant le SOC, Pegg *et al* [198] trouvent un état fondamental AFM-3**k**.

Cette absence d'accord entre théorie et expérience complique le choix de la description à utiliser pour étudier PuO_2. La majorité des études, qui négligent le SOC, utilise l'état fondamental théorique AFM-1**k**. Cette approximation permet tout de même une description satisfaisante des autres propriétés du système, avec un gap électronique et une énergie de cohésion proche des résultats expérimentaux.

TABLEAU 4.2 – Comparaison de différents résultats sur l'état fondamental de PuO_2 dans la phase fluorine.

Auteurs	Approximation	magnétisme	U (eV)	J (eV)	a_0 (Å)	band gap (eV)
Expérience		NM			5.40	1.8
Pegg [192][1]	PBE + U + SOC	NM	6.0	0	5.41	2.8
Pegg [198]	HSE06[2] + SOC	3**k**			5.38	3.0
Shi [193]	PBE + U	1**k**	3.0	0.75	5.46	
Jomard [36]	LDA + U	1**k**	4.0	0.7	5.33	2.1
Jomard [36]	PBE + U	1**k**	4.0	0.7	5.44	2.2
Sun [197][1]	LDA + U	1**k**	4.0	0.75	5.36	1.7
Sun [197][1]	PBE + U	1**k**	4.0	0.75	5.47	1.7
Jollet [199]	PBE0[2]	1**k**			5.42	2.1
Jollet [199]	PBE + U	1**k**	4.0	0.7	5.44	2.2
Prodan [194]	HSE[2]	1**k**			5.40	2.6

[1] L'énergie de cette phase NM n'est pas comparée à celle d'une phase magnétique
[2] Pas de contrôle des états métastables pour cette étude.

Note sur les paramètres U et J de la DFT+U

En principe, la DFT est une méthode *ab initio*, ce qui est généralement opposé aux méthodes semi-empiriques qui demandent des paramètres ajustés sur des résultats expérimentaux. Pour que la DFT+U reste une méthode entièrement *ab initio*, il faudrait que les paramètres U et J soient obtenus dans une approche premiers principes. S'il est aujourd'hui possible de déterminer ces paramètres à l'aide de RPA contrainte [200–203] ou de théorie des perturbations [204, 205], seule la référence [195] utilise des paramètres *ab initio*, issus de RPA contrainte. En effet, les autres exemples cités dans les tableaux 4.1

et 4.2 utilisent des paramètres permettant de reproduire le gap électronique, le volume d'équilibre, l'état fondamental magnétique ou encore l'énergie de formation.

4.1.2 La dynamique du réseau des dioxydes d'actinides

En tant que combustibles nucléaires, une propriété importante des dioxydes d'actinides est leur conductivité thermique. Ceux-ci étant des isolants, cette conductivité, au moins aux températures d'opération, est portée par la dynamique du réseau. Ainsi, en raison de la conductivité thermique anormalement faible de ces systèmes, les phonons des dioxydes d'actinides ont été beaucoup étudiés.

Propriétés vibrationelles de UO_2

Pour UO_2, la dispersion de phonons a été mesurée expérimentalement à température ambiante et à une température de 1200 K. Les résultats de Pang *et al*[206] sont tracés sur la figure 4.3. Ceux-ci sont cohérents à la fois avec les résultats plus anciens de Dolling *et al*[207] et les résultats plus récents sur films minces[208].

La plupart des résultats *ab initio* portant sur les phonons de UO_2 utilisent la méthode DFT+U [206, 209–211], même si une étude de Yin et Savrasov [212] utilise la DFT+DMFT pour la partie structure électronique. Dans l'ensemble de ces études, les phonons sont calculés selon les approximations harmoniques ou quasi-harmoniques, avec des IFC calculées par différences finies. Deux exemples de spectres théoriques, issus également de Pang *et al* [206] et obtenues par GGA+U dans l'approximation quasi-harmonique pour 300K et 1200K, sont présentés sur la figure 4.3.

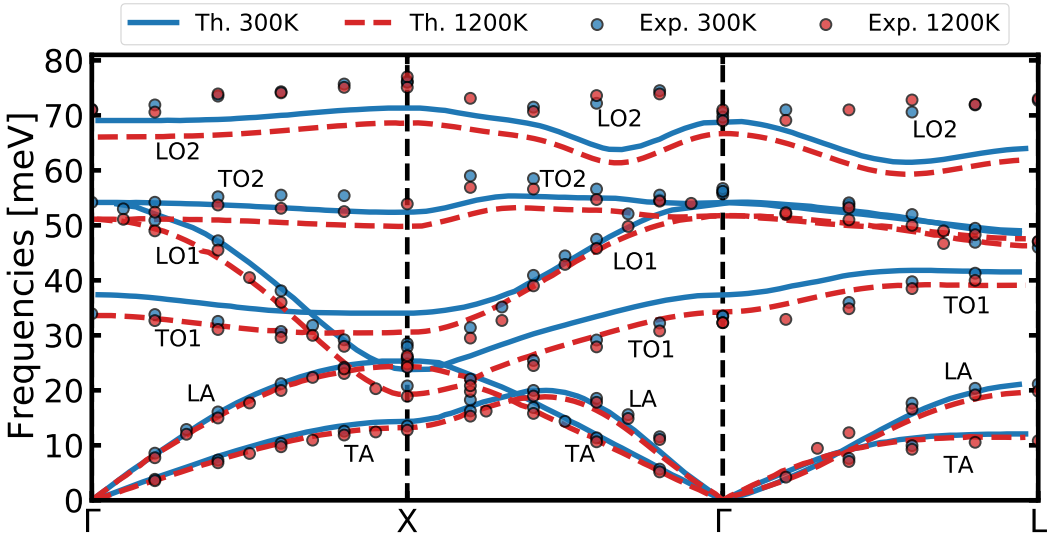


FIGURE 4.3 – Spectres de phonons de UO_2 obtenus par Pang *et al* [206] à 300K (en bleu) et 1200K (en rouge). Les ronds correspondent aux résultats expérimentaux, mesurés par diffusion de neutrons, tandis que les traits correspondent aux résultats théoriques, obtenus par l'approximation quasi-harmonique avec une description par GGA+U de la structure électronique.

Des mesures de diffusion de neutrons plus récentes, par la même équipe [213, 214], ont permis de caractériser de façon plus précise l'anharmonicité de UO_2. Dans ces études,

les densités d'états vibrationelles de UO_2 à plusieurs températures sont comparées, ce qui permet de mettre en évidence les limites des prédictions *ab initio* des phonons de ce système. En effet, en comparant les DOS de simulations DFT+U [209–211] avec leurs résultats expérimentaux (et ceux de Dolling [207]), plusieurs différences sont à noter. En particulier, malgré les différences dans les paramètres DFT+U des différentes études, on retrouve pour tous ces résultats théoriques une différence des tailles relatives des poids spectraux des modes TA et LA, l'absence d'un plongeon des modes TO1 et LO1 proche du point X et une tendance à surestimer le poids spectral de la région de 30 à 55 meV de la DOS à 300K. Les prédictions par DFT+DMFT de Yin et Savrasov [212] ont par ailleurs des problèmes similaires, en particulier sur l'absence du plongeon des modes optiques vers le massif acoustique aux alentours du point X.

Ces imprécisions se retrouvent dans les propriétés dynamiques prédites par la DFT+U et l'approche QHA, en particulier sur les temps de vie des phonons [1] à haute température. En effet, sur l'ensemble des modes mesurés par diffusion de neutrons, la théorie surestime fortement le temps de vie τ à 1200K, tandis qu'un accord semi-quantitatif est observé à 300K. En conséquence, la conductivité thermique *ab initio* de UO_2 diffère de celle mesurée à 1200K d'un facteur 2 (3.6 $Wm^{-1}K^{-1}$ expérimentalement [206] contre 1.4 $Wm^{-1}K^{-1}$ théoriquement).

Propriétés vibrationelles de PuO_2

Du fait de la difficulté de fabrication d'échantillons de PuO_2, les résultats expérimentaux sur les propriétés vibrationelles de ce système sont plus rares. On retrouve principalement une mesure de la densité d'états vibrationelle du dioxyde de plutonium à température ambiante, effectuée par diffusion de neutrons sur un échantillon contenant 2% de gallium [215]. Des comparaisons avec les dynamiques de réseau obtenues par DFT+U [216] et DFT+DMFT [212] montrent un accord qualitatif avec l'expérience. En effet, certaines caractéristiques de la DOS, notamment celles liées aux modes optiques LO1 et TO1, sont présentes sur la DOS prédite par la DFT+U. Il en est de même pour le placement des pics provenant des modes acoustiques en bordure de zone de Brillouin, qui semblent ainsi bien décrits autant par DFT+U que par DFT+DMFT. Néanmoins, un désaccord est présent pour d'autres élements de la DOS, comme par exemple le splitting important entre les modes optiques LO2 et TO2, absent du résultat expérimental. On notera de plus que les spectres DFT+U et DFT+DMFT présentent des différences importantes, en particulier sur les modes optiques.

4.1.3 Paramètres des calculs DFT+U utilisés dans ce travail

Pour tous les calculs de ce chapitre, les calculs DFT+U seront effectués avec le code Abinit. Le formalisme PAW sera utilisé, avec un paramétrage de l'échange et corrélation GGA-PBE. Pour le terme de double-comptage, on utilisera la limite complètement localisée de Liechtenstein [35]. Les tests de convergence ont permis de sélectionner une énergie de coupure de 544 eV et les calculs sont effectués avec une grille de points $\mathbf{k}$ de $2 \times 2 \times 2$ pour la supercellule de $2 \times 2 \times 2$ cellules unité, pour 96 atomes. Les paramètres U et J sont respectivement de 4.5 et 0.51 eV, autant pour UO_2 que pour PuO_2.

1. Voir section 2.4.1 de la première partie

La revue de la littérature de la section 4.1.1 a permis de mettre en évidence la complexité de la description des dioxydes d'actinides. Dans ce travail, on se placera dans une approche sans SOC, en gardant une description cohérente des systèmes avec nos paramètres. Ainsi, autant UO_2 que PuO_2 seront décrits avec une structure magnétique AFM-1**k**, qui correspond à l'état fondamental de ces deux systèmes selon nos paramètres.

Quelques notes sur les matrices d'occupations

La première phase d'une étude sur les dioxydes d'actinides consiste à calculer les matrices d'occupations du système. Une fois cette étape effectuée, ces matrices sont ensuite utilisées comme point de départ pour les différents calculs d'états fondamentaux. Les matrices d'occupations sont généralement calculées pour la structure fluorine. Or, le splitting des états $5f$ dépend du champ cristallin, donc de la cage d'oxygène. Par exemple, la distorsion de Jahn-Teller présente en dessous de T_n possède une symétrie $Pa\overline{3}$, différente de la symétrie $Fm3m$ de la structure fluorine. Cette différence de symétrie entraîne une levée des dégénérescences des orbitales $5f$. Ainsi, en changeant l'environnement atomique d'un atome d'uranium, par exemple avec du désordre thermique, le champ cristallin change, et en conséquence, le splitting des orbitales $5f$ change aussi.

Les matrices d'occupations étant liées au splitting des orbitales $5f$, cela siginfie qu'il faudrait en principe calculer les matrices d'occupations pour chacune des configurations considérées. Pour des supercellules où le désordre thermique brise les symétries de la structure fluorine, cela est en pratique infaisable. Nous utiliserons donc dans le travail qui suit des matrices d'occupations obtenues pour la structure fluorine à 0K, en l'imposant sur les 20 premières itérations du cycle auto-cohérent, avant de relâcher cette contrainte. Pour la suite, on fera l'hypothèse que l'état électronique atteint avec cette approche sera l'état fondamental, ou au moins un état proche.

4.2 Étude des effets de la température sur le dioxyde d'uranium

Cette section aura pour but de montrer le travail effectué sur les effets de la température sur le dioxyde d'uranium, en particulier sur la dynamique du réseau du système. Après avoir vérifié la bonne description de l'état fondamental de UO_2 par la DFT+U, nous validerons l'application de MLACS pour l'échantillonage de l'ensemble canonique sur ce système. Cette validation nous permettra entre autres de voir les effets du paramagnétisme sur les phonons. Une fois ces validations effectuées, nous étudierons les effets de la température sur le système, en comparant les résultats à des températures de 300 et 1200 K entre eux et à des résultats expérimentaux.

4.2.1 État fondamental de UO_2

Afin de s'assurer de trouver l'état fondamental de UO_2, la méthode des matrices d'occupations a été utilisée. Pour cela, un ensemble de calculs a été lancé en imposant pour chacun une matrice d'occupations différente sur les orbitales corrélées. Les matrices d'occupations pour chaque spin de chaque atome sont de taille 7×7, et il serait beaucoup trop coûteux d'essayer toutes les matrices possibles. Afin de limiter le nombre de calculs, seules les matrices diagonales avec deux états occupés sur les sept sont considérées, ce qui représente au total $\binom{2}{7} = 21$ calculs. Une fois ces calculs effectués, la matrice d'occupations résultant du calcul donnant la plus faible énergie a ensuite été utilisée pour initialiser une relaxation du volume, en imposant cette matrice d'occupations pendant les 20 premières itérations des calculs de l'énergie. Afin de s'assurer de la cohérence du résultat, le test initial, avec les 21 matrices d'occupations diagonales, a été éffectué à nouveau sur la structure obtenue et le résultat comparé avec le calcul initial.

La structure finale possède un paramètre de maille $a = 5.54$ Å, ce qui est cohérent avec les résultats de la littérature utilisant une paramétrisation similaire (GGA, U $\approx$ 4.5 et J $\approx$ 0.51). On notera que cette valeur surestime le paramètre de maille expérimental (5.47 Å) d'environ 1%.

4.2.2 Validation de MLACS appliqué à UO_2

Cette première partie nous permettra de valider l'application de MLACS aux dioxydes d'actinides. Le MLIP utilisé est un SNAP avec $2J_{max} = 8$, et un rayon de coupure ajusté lors des deux premières itérations de chaque simulation. L'échantillonage de l'ensemble canonique du MLIP est assuré par de la MD avec un thermostat de Langevin et un pas de temps de 1.5 fs. 20 configurations sont extraites des MD à chaque itération pour les calculs DFT+U, et les configurations initiales sont générées en déplaçant aléatoirement les atomes autour des positions idéales. La convergence se fait sur les fréquences de phonons, avec une différence entre itérations inférieure à 0.5 meV pour que la simulation soit considérée comme convergée. Étant donnée que cette section aura pour but la validation de MLACS, on ne considérera pas ici le splitting LO-TO.

Comparaison avec l'AIMD

Dans un premier temps, nous nous sommes assurés de l'applicabilité de MLACS à UO_2 en comparant les résultats avec des simulations AIMD. Dans cette optique, deux simulations AIMD, à 300K et 1200K, ont été effectuées sur des supercellules de 96 atomes au volume de l'état fondamental. L'ensemble NVT a été utilisé à l'aide d'un thermostat de Langevin, avec un pas de temps de 1.5fs. Pour assurer un bon échantillonage de l'ensemble canonique, le temps de simulation est de 15 ps et la convergence des spectres de phonons extraits avec TDEP a été contrôlée. Pour comparer, les simulations MLACS ont demandé 100 configurations pour un nombre effectif $N_{eff} = 77$ à 300 K, et 120 configurations pour un nombre effectif $N_{eff} = 91$ à 1200 K. Pour ce système, l'accélération permise par MLACS est très importante, les simulations MLACS ayant demandé moins d'une semaine en temps humain, contre plusieurs mois pour l'AIMD. Les calculs DFT+U (et donc l'AIMD) demandent plusieurs milliers de processeurs, et la plus grosse partie du temps pour MLACS provient du temps d'attente dans la queue du calculateur. Cette application permet ainsi de mettre en évidence la diminution drastique du coût permise par la méthode d'échantillonage assisté par machine-learning.

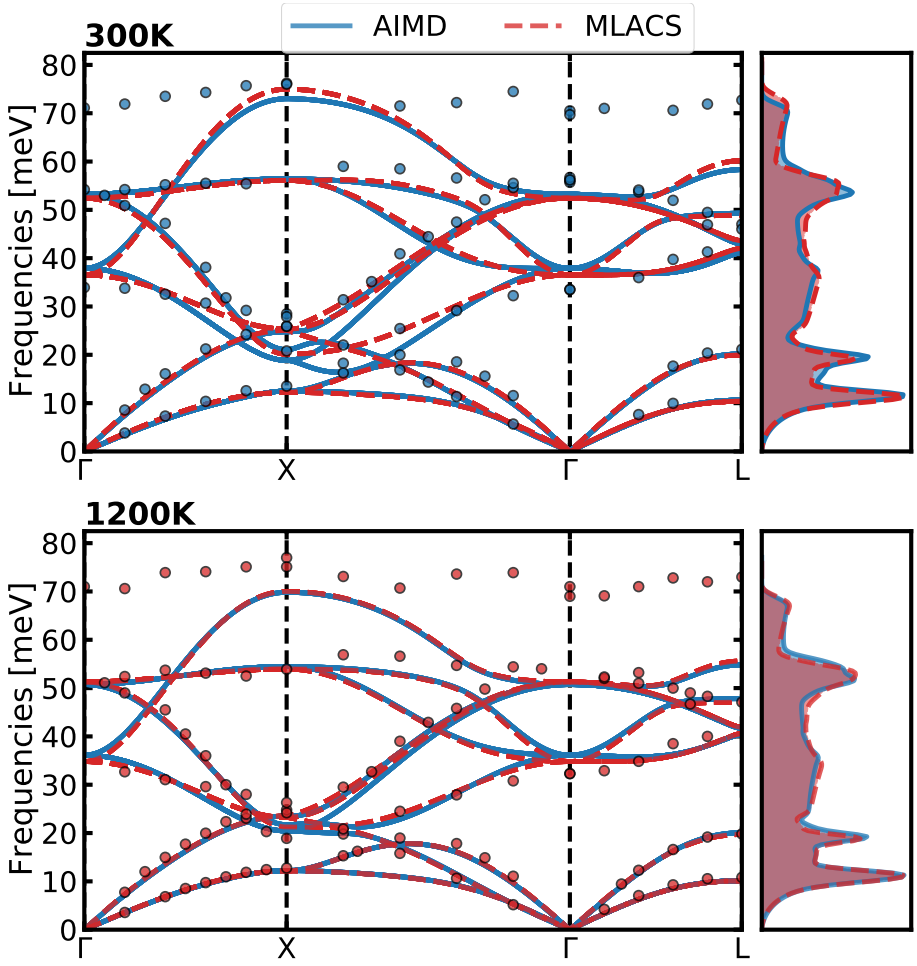


FIGURE 4.4 – Spectres de phonons et DOS vibrationelle à 300 K (en haut) et 1200 K (en bas). Les résultats AIMD (MLACS) sont représentés par les traits bleus (rouges). Les ronds bleus (rouges) sont les résultats expérimentaux de Pang *et al* [206] à 300 K (1200 K).

Une comparaison des spectres de phonons MLACS et AIMD est tracée sur la figure 4.4. Si on obtient un excellent accord à 1200K, ce n'est pas le cas à 300K. En effet, certains modes optiques, en particulier les plus basses fréquences, proches du point X, obtenues par AIMD ont des fréquences plus basses que celles obtenues par MLACS. Cependant, pour ces modes, MLACS est plus proche des résultats expérimentaux que l'AIMD.

Pour comprendre l'origine de cette divergence, les positions atomiques moyennes des simulations AIMD et MLACS à 300K sont tracées sur la gauche de la figure 4.5. Si pour MLACS ces positions correspondent bien aux positions de la structure fluorine, on remarque un déplacement des atomes d'oxygène selon un motif pour l'AIMD. La distribution des positions d'atomes d'oxygène, représentés par une estimation par noyau gaussien sur la droite de la figure 4.5 permet de mettre en évidence que pour l'AIMD, les atomes d'oxygène ne vibrent pas autour des positions idéales de la structure fluorine.

Dorado *et al* [38] ont montré qu'en présence d'une structure magnétique AFM-1**k**, le vrai état fondamental prédit par la DFT+U est une structure présentant une distorsion de Jahn-Teller. Si cette distorsion n'est pas la même qu'observée expérimentalement, à cause notamment de la différence de magnétisme (1**k** contre 3**k**), elle présente tout de même des caractéristiques similaires, en particulier une déformation de la cage d'oxygène et une apparition due à des interactions spin-réseau. Expérimentalement, ces interactions spin-réseau ont des effets dans la phase paramagnétique de UO_2, au delà de la température de Néel $T_n = 30.8$ K, mais les distorsions engendrées sont alors dynamiques et la structure moyenne de UO_2 est bien une structure fluorine. Cependant, au delà de 100 K au dessus de T_n, des mesures de constantes élastiques [217, 218] montrent que l'effet Jahn-Teller dynamique n'est plus observé. Ainsi, à 300 K, on devrait observer une structure moyenne fluorine, avec une distribution atomique sans distorsion, autant statique que dynamique.

On peut conclure que les distorsions statiques prédites par l'AIMD à 300K sont issues de la description AFM-1**k** du système. En effet, en ne considérant plus comme équivalents les atomes d'uranium de spin up et down, cette structure brise des symétries de la structure fluorine, ce qui a une influence sur la dynamique du système. Les résultats DFT+U [38] sur l'effet Jahn-Teller prédisent une stabilisation de la structure avec distorsion comparée à la structure fluorine idéale de ~ 1.6 eV pour une supercellule de 96 atomes. Il est donc possible qu'une température de 300 K ne soit pas capable de faire sortir le système du puits de potentiel créé par la distorsion de Jahn-Teller AFM-1**k**. Ces divergences entre prédictions et expériences ne sont pas présentes pour MLACS, car le MLIP utilisé ne différencie pas les atomes d'uranium selon leur spin, et ces derniers sont donc tous équivalents. Ainsi, MLACS restaure les symétries de la structure fluorine, en accord avec l'expérience.

Les spectres de phonons entre AIMD et MLACS sont beaucoup plus proches à 1200 K, et une analyse similaire à celle effectuée précédemment montre que l'AIMD permet bien de retrouver une structure moyenne fluorine. Cette observation permet d'expliquer la similarité des spectres obtenus à l'aide des deux méthodes. Cependant, les interactions spin-réseau sont toujours présentes en AIMD, et il est possible que les légères différences observées sur les spectres de phonons (modes optiques proches du point X) proviennent des brisures de symétries présentes dans l'AIMD et non dans MLACS.

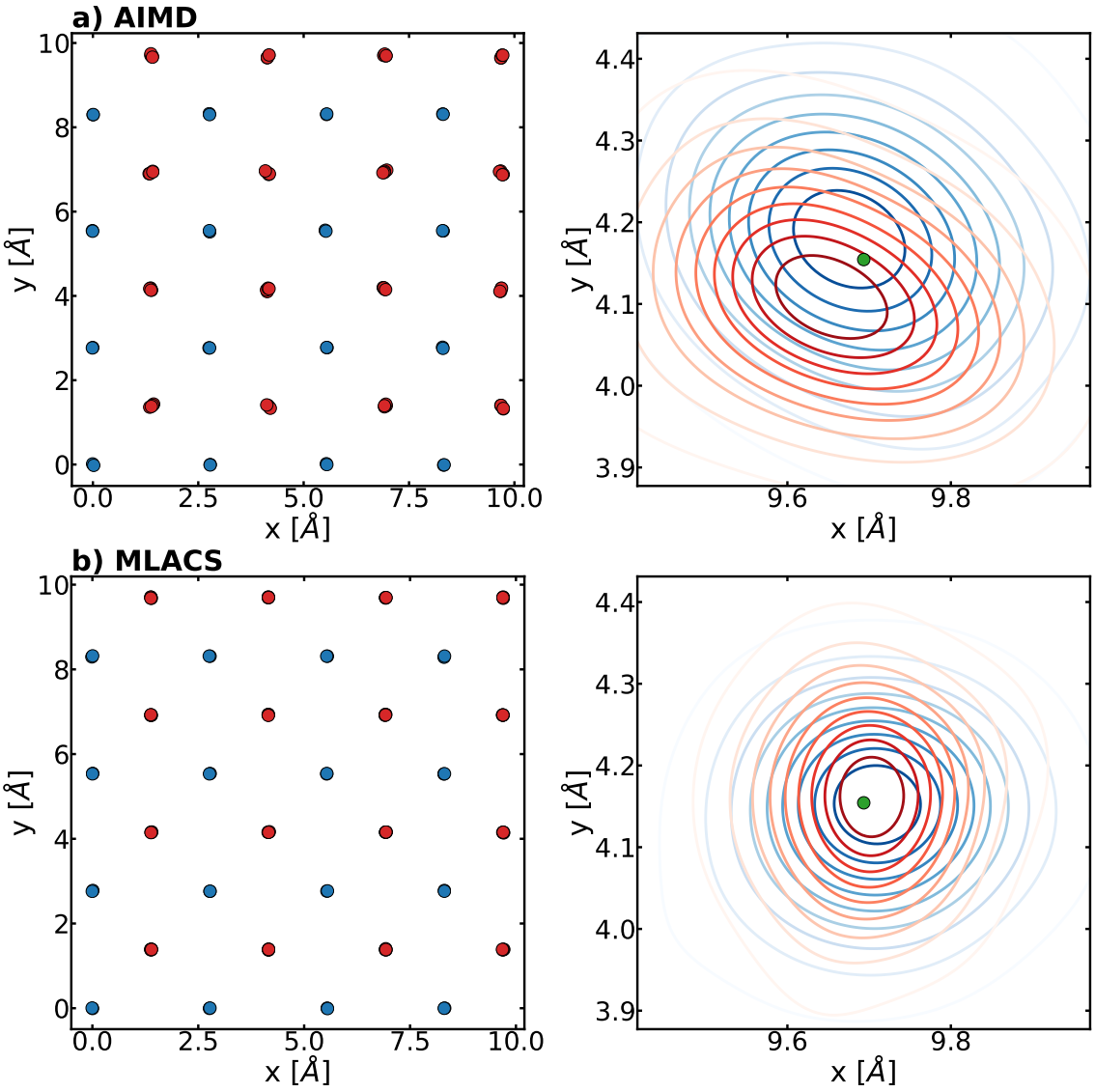


FIGURE 4.5 – Positions moyennes et distribution des positions d'atomes d'oxygène à 300K. (À gauche) Positions atomiques moyennes projetées sur le plan xy. Les atomes d'uranium (d'oxygène) sont en bleu (rouge). (À droite) Estimation par noyau gaussien de la distribution des positions des atomes d'oxygène. En bleu la projection sur le plan xy de la distribution des positions d'un atome situé sur un plan, en rouge situé sur le plan en dessous (selon l'axe z). Le point vert correspond aux positions idéales de la structure fluorine. a) AIMD : les atomes d'oxygène ne vibrent pas autour des positions idéales de la structure fluorine. b) MLACS : les atomes d'oxygène vibrent autours des positions idéales de la structure fluorine.

Effets du paramagnétisme sur les phonons dans UO_2

L'analyse de la sous-section précédente a mis en évidence un important couplage spin-réseau pour UO_2. Ce couplage, présent expérimentalement seulement à basse température, provient de la description AFM du système qui est expérimentalement paramagnétique à 300K. Si le système auxiliaire de MLACS permet de restaurer les symétries de la structure fluorine, les calculs *ab initio* de l'application précédente utilisent toujours une structure AFM-1**k**. Une description paramagnétique de UO_2 nécéssiterait d'aller au delà de l'approximation statique de la DFT+U, en prenant en compte les fluctuations des états électroniques et en utilisant par exemple la DMFT. Cependant, il est possible d'approximer le paramagnétisme avec l'approche des Moments Locaux Désordonés (DLM) [219].

Cette approche se base sur un découplage adiabatique entre degrés de liberté atomiques et degrés de liberté de spin. Dans une formulation moderne de la DLM, l'état paramagnétique d'un système peut être décrit par les degrés de liberté de spin changeant plus ou moins aléatoirement de directions selon un temps de spin-flip t_{sf}. Alling *et al* [220] ont montré que la limite statique de cette approche peut être implémentée dans une approche basée sur les supercellules, en considérant un alliage de spin. En particulier, cela permet de décrire le désordre paramagnétique par la méthode des SQS décrite dans le premier chapitre (sec.1.3.3).

Il est assez simple de construire une approche MLACS-DLM. Pour cela, on pose $V(\mathbf{R},\boldsymbol{\sigma})$ le potentiel du système paramagnétique avec $\boldsymbol{\sigma}$ la configuration magnétique. La distribution que l'on souhaite approximer avec MLACS est définie par

$$p(\mathbf{R}) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \int \mathrm{d}\mathbf{R} e^{-\beta V(\mathbf{R},\langle\boldsymbol{\sigma}\rangle_{\mathrm{unif}})} \tag{4.1}$$

avec $\mathcal{Z}$ la fonction de partition donnée ici par $\mathcal{Z} = \sum_{\boldsymbol{\sigma}} \int \mathrm{d}\mathbf{R} e^{-\beta V(\mathbf{R},\langle\boldsymbol{\sigma}\rangle_{\mathrm{unif}})}$. Pour utiliser MLACS-DLM, il suffit ainsi de générer une SQS magnétique pour chacun des calculs DFT.

La méthode MLACS-DLM a ainsi été implementée, en utilisant le code Icet [221] pour générer les SQS magnétiques. Celles-ci on été construites de façon à obtenir un nombre équivalent de spins up et down. Afin d'assurer que toutes les SQS soient différentes les unes des autres, les simulations Monte-Carlo permettant de générer les SQS ont été limitées à 3000 itérations et partent de configurations différentes. Cela permet de minimiser les corrélations entre différentes orientations de spin, tout en évitant que les SQS tombent dans le même minimum de la fonction de coût du Monte-Carlo. Pour chacun des calculs DFT+U, les matrices d'occupations ont été distribuées en accord avec l'orientation des spins de la supercellule.

Des simulations MLACS-DLM ont été effectuées, avec les mêmes paramètres que les simulations précédentes, dans le but d'extraire des phonons renormalisés. Ces derniers sont tracés sur la figure 4.6, où ils sont comparés aux résultats MLACS AFM. On notera que les spectres AFM et DLM sont presque superposés, avec des différences de l'ordre du critère de convergence de 0.5 meV utilisé lors des simulations MLACS. On retrouve par ailleurs un résultat similaire pour la conductivité thermique (voir plus loin pour les détails des calculs). L'inclusion du paramagnétisme à MLACS n'a donc pas d'effet sur les propriétés vibrationelles de UO_2.

De plus, les effets de la description DLM sur les propriétés magnétiques sont marginaux. En effet, si la distribution de la valeur absolue des moments atomiques, représentée

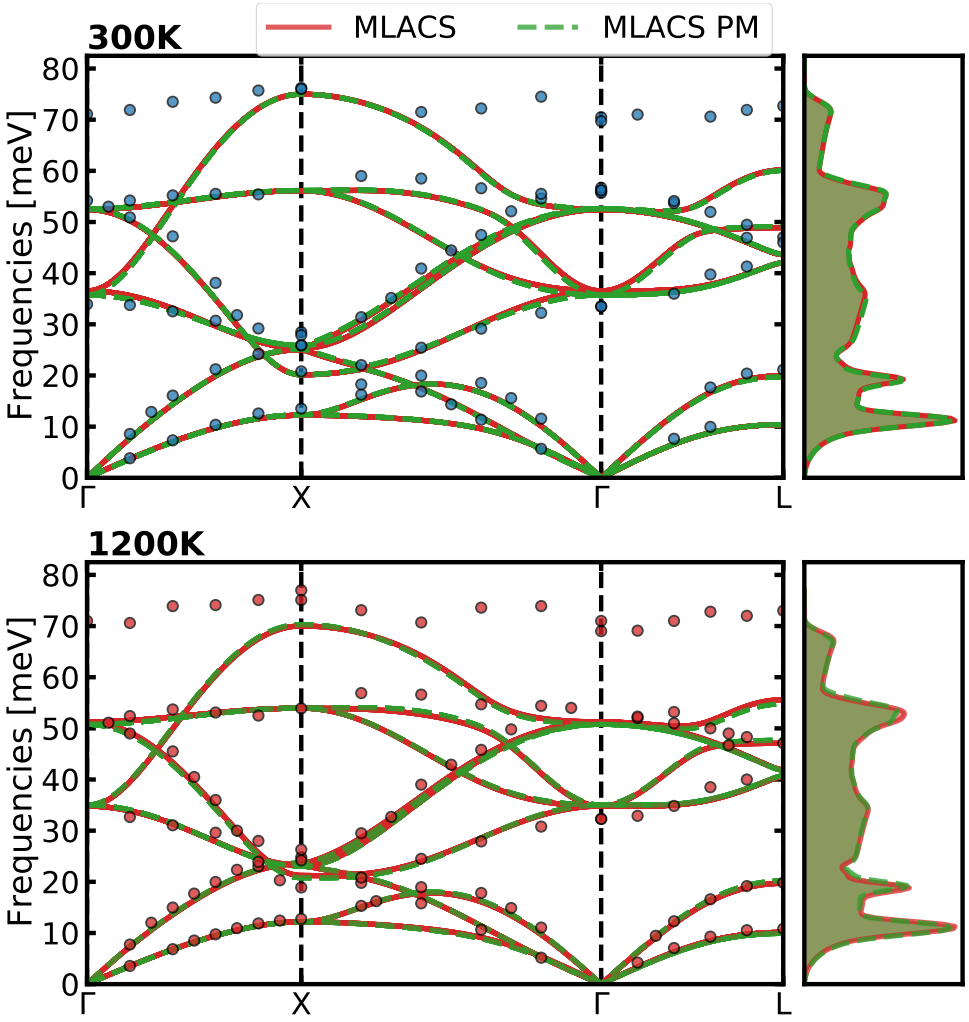


FIGURE 4.6 – Spectres de phonons et DOS vibrationelle à 300 K (en haut) et 1200 K (en bas). Les résultats MLACS-DLM (MLACS AFM) sont représentés par les traits verts (rouges). Les ronds bleus (rouges) sont les résultats expérimentaux de Pang *et al* [206] à 300 K (1200 K).

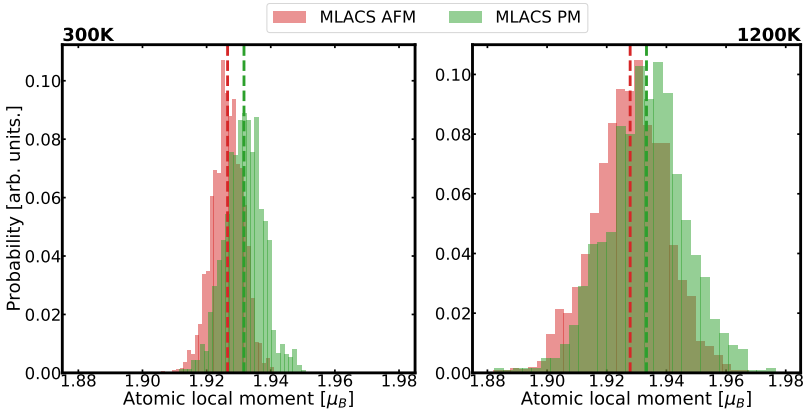


FIGURE 4.7 – Distribution de la valeur absolue des moments atomiques locaux pour MLACS-DLM (en vert) et MLACS AFM (en rouge), en magnéton de Bohr μ_B. Les traits tirés verticaux sont les valeurs moyennes de ces moments. À gauche, 300 K, à droite 1200 K.

sur la figure 4.7, montre une différence entre les résultats AFM et DLM ces différences restent néanmoins limitées. Notamment, la différence de valeur absolue de la moyenne des moments atomiques locaux entre MLACS-DLM et AFM est inférieure à $0.002\mu_B$.

Ces différents essais nous ont permis d'assurer que MLACS-AFM est une bonne approximation de l'état paramagnétique haute température de UO_2. En conséquence, pour la suite du chapitre, les résultats présentés le seront avec des simulations MLACS-AFM.

4.2.3 Effets de la température sur les propriétés de UO_2

Maintenant que l'utilisation de MLACS a été validée sur ce système, la suite de cette section se concentrera sur les résultats. Pour les spectres suivants, on appliquera le terme de correction non-analytique longue portée. Cet effet, qui entraîne une séparation des branches LO et TO au point Γ, provient du caractère polaire du système. Pour un tel système, les vibrations de grande longueur d'onde entraînent l'apparition d'un champ eléctromagnétique macroscopique, qui n'est pas décrit dans une approche basée sur des supercellules. En conséquence, un terme de correction non-analytique doit être appliqué. Pour cela, on utilise la méthode de Wang *et al* [222] tel qu'implémentée dans phonopy [67]. Cependant, l'application de cette correction sur nos résultats entraîne pour UO_2 une modification non-physique de certains modes, notamment acoustiques, à cause de l'interpolation de Fourier. Il est par ailleurs possible que la courbure du mode LA1 entre Γ et L sur les spectres théoriques de Pang [206] provient de cet effet.

Pour corriger cet effet, les modes acoustiques des spectres présentés dans la suite de cette section correspondront aux résultats sans correction non-analytique. Au niveau des résultats physiques cela n'a pas d'incidence. En effet, les propriétés élastiques utilisent directement les IFC, sans cette correction, tandis qu'il a été vérifié pour la conductivité thermique que ces effets n'avaient pas de conséquences significatives.

La correction non-analytique nécessite deux paramètres, la charge effective Z^i_{eff} de chacun des atomes i, et la constante diélectrique ε_∞. On utilisera dans ce travail les valeurs $Z^O_{\text{eff}} = -2.655$, $Z^U_{\text{eff}} = 5.310$ et $\varepsilon_\infty = 5.2$ [213].

De plus, les effets de la taille des boîtes de simulation ont été contrôlés, en effectuant des simulations MLACS sur une supercellule $4 \times 4 \times 4$ de 192 atomes. Les résultats obtenus étant similaires à ceux obtenus avec la supercellule de 96 atomes, la suite de ce chapitre présentera les résultats sur les supercellules à 96 atomes.

Effets intrinsèques de la température sur les phonons de UO_2

Comme présenté dans le premier chapitre, les contributions de la température sur les propriétés vibrationelles peuvent être extrinsèques, c'est-à-dire venant de l'évolution du volume, où intrinsèques, donc directement atribuables à l'agitation thermique. Les effets intrinsèques peuvent être mis en évidence en comparant les spectres de phonons calculés précédemment à 300 K et 1200 K pour le même volume, celui de l'état fondamental. Cette comparaison est faite sur la figure 4.8. La principale différence entre les résultats à 300 et 1200 K se trouve sur les modes optiques, avec une diminution avec la température de l'ordre de 2 meV pour l'ensemble des fréquences. On notera que bien que les fréquences n'incluent ici que les effets provenant de l'agitation thermique, cette diminution est déjà de l'ordre, voire supérieur, de celle observée expérimentalement.

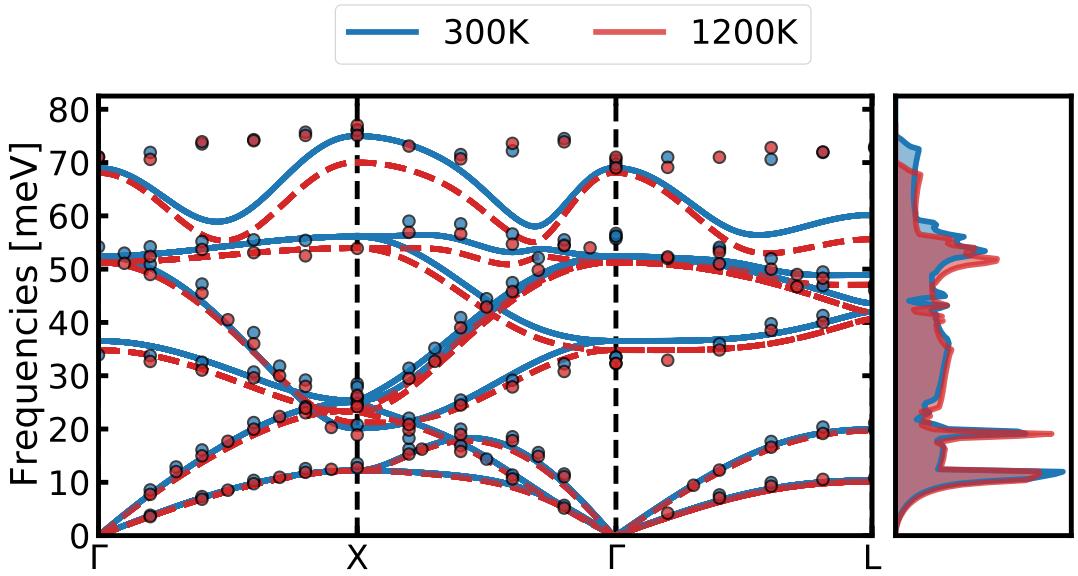


FIGURE 4.8 – Spectres de phonons de UO_2 à 300K (en bleu) et 1200K (en rouge) calculés avec MLACS-TDEP au volume de l'état fondamental. Les ronds bleus (rouges) sont les résultats expérimentaux de Pang *et al* [206].

Au contraire des spectres théoriques de la littérature, on observe dans nos résultats le plongeon des modes TO1 et LO1 dans le massif optique, même à 300K[2]. Cette observation est en accord avec l'expérience, et son absence dans les résultats précédents, utilisant l'approximation harmonique, a été supposée comme étant à l'origine de certaines différences observées sur les DOS vibrationelles [213]. Cependant, on remarquera une mauvaise description des modes optiques LO2, en particulier à 1200K et loin des bords de zones à 300K. Il est par ailleurs possible que les oscillations observées sur ces modes soient dues à un problème d'interpolation de la correction non-analytique dans l'espace réciproque.

Afin de permettre une comparaison avec l'expérience, nos DOS théoriques ont été pondérées pour prendre en compte la différence de section efficace entre les atomes d'uranium et d'oxygène mesurée expérimentalement. Ces DOS pondérées $g^{NW}(\omega)$ peuvent s'approximer selon la formule [213]

$$g^{NW}(\omega) \approx \frac{\sigma_U}{M_U} g_U(\omega) + 2\frac{\sigma_O}{M_O} g_O(\omega) \tag{4.2}$$

$\sigma_U = 8.908$ et $\sigma_O = 4.232$ barn [223] sont les sections efficaces neutroniques des atomes d'uranium et d'oxygène, respectivement. Les densités d'états pondérées sont tracées sur la figure 4.9, où elles sont comparées aux mesures de Pang *et al* [213]. Le bon accord général observé sur les spectres se retrouve sur les DOS de phonons. En particulier, il est intéressant de noter le bon accord sur les positions des pics acoustiques (~ 11 et 19 meV), et le poids spectral relativement bon des résultats théoriques, malgré l'absence d'élargissement des phonons due au temps de vie et à l'instrumentation utilisée pour les mesures. Ce meilleur accord, comparé à d'autres résultats théoriques [213], peut s'expliquer par le plongeon des modes TO1 et LO1 dans le massif optique pour nos résultats. En revanche, on retrouve pour nos résultats présentés ici la mauvaise description des modes optiques LO2.

2. Le caractère des modes est affiché sur la figure 4.3.

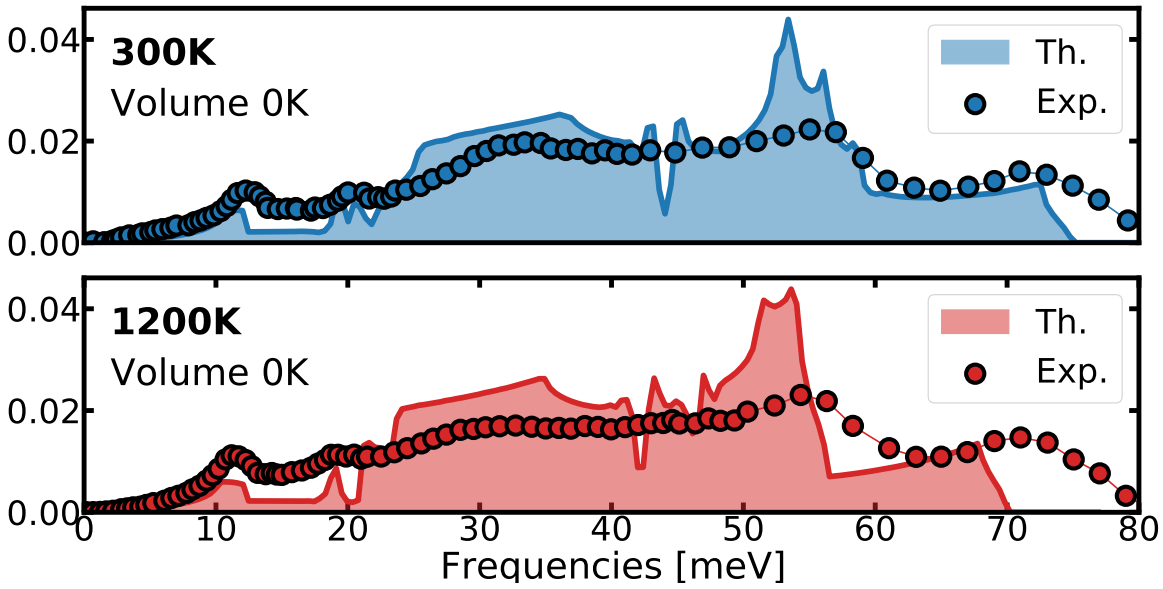


FIGURE 4.9 – DOS vibrationelles calculées avec MLACS-TDEP au volume de l'état fondamental et pondérées par les sections efficaces neutroniques. Les traits correspondent aux résultats théoriques et les ronds sont les mesures de diffusion de neutrons [213]. En haut 300K, en bas 1200K.

Effets extrinsèques de la température sur les phonons de UO_2

Pour obtenir les effets extrinsèques de la température, donc du volume, il nous faut l'expansion thermique du système. Pour cela, des simulations MLACS dans l'ensemble NPT ont été effectuées. Pour simuler l'ensemble NPT, les étapes de MLMD de MLACS utilisent un thermostat-barostat de Langevin avec un intégrateur GJF [224]. Le barostat ne modifie que le volume de la boîte de simulation, en gardant égaux les termes diagonaux de la supercellule. Une fois le volume d'équilibre à la température souhaitée obtenu, des simulations MLACS dans l'ensemble NVT ont été effectuées, dans le but d'extraire des phonons grâce à TDEP.

L'expansion thermique théorique obtenue dans ce travail est cohérente à la fois avec les résultats expérimentaux et les résultats de l'approche quasi-harmonique. En effet, l'expansion thermique à 1200 K, $\frac{a_{1200K}-a_{300K}}{a_{1200K}}$ est de 1.26% ce qui est comparable aux résultats de la littérature présentés dans le tableau 4.3. L'expansion thermique obtenue dans ce travail surestime les résultats obtenus par AIMD dans le travail de thèse de Cheik Njifon [225]. Il a déjà été noté dans ce travail que l'AIMD surestime l'expansion thermique expérimental ($\frac{\Delta a}{a_{300K}} = 0.94\%$). Cette différence a été attribuée soit à un problème de taille de supercellule, soit à un problème de fonctionnelle d'échange et corrélation. On notera que dans l'approche quasi-harmonique avec LDA+U, l'expansion thermique est au contraire sous-estimée.

Les spectres de phonons obtenus pour les différents volumes à 1200K sont tracés sur la figure 4.10. Ces résultats montrent un important effet du volume sur les propriétés vibrationelles, ce qui est cohérent avec les résultats de l'approche quasi-harmonique de la littérature. En effet, une augmentation du volume à température constante entraîne une réduction des fréquences de phonons significative, qui est cependant plus importante que celle observée expérimentalement [206], incluant pourtant tous les effets de température. En conséquence, l'inclusion des effets d'expansion thermique dégrade encore l'entre

TABLEAU 4.3 – Paramètre de maille à 300 et 1200K (a_{300K}, a_{1200K}) et expansion thermique à 1200K ($\frac{\Delta a}{a_{300K}}$ où $\Delta a = a_{1200K} - a_{300K}$) de UO_2 tels qu'obtenus dans ce travail, et comparés à d'autres résultats théoriques et expérimentaux.

Auteurs	Structure électronique	Méthode	a_{300K} (å)	a_{1200K} (å)	$\frac{\Delta a}{a_{300K}}$ (%)
Ce travail	GGA+U	MLACS-NPT	5.55	5.62	1.26
Pang [206]	GGA+U	quasi-harmonique	5.57	5.64	1.22
Wang [211]	LDA+U	quasi-harmonique	5.46	5.50	0.73
Cheik-Njifon [225]	GGA+U	AIMD			1.08
Expérience[226]			5.46	5.52	0.94

MLACS et les données expérimentales par rapport aux calculs effectués au volume de l'état fondamental.

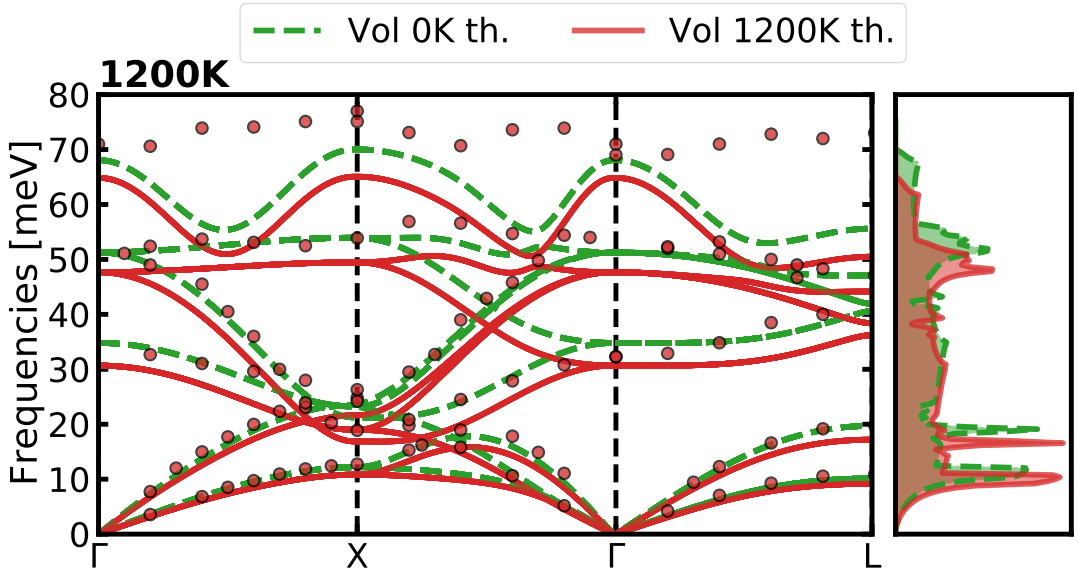


FIGURE 4.10 – Spectres de phonons de UO_2 à 1200K calculés avec MLACS-TDEP. Les traits tirés verts sont les résultats obtenus avec le volume de l'état fondamental, tandis que les traits rouges sont les résultats obtenus avec le volume théorique à 1200K. Les ronds rouges sont les résultats expérimentaux de Pang *et al* [206].

Les résultats prenant tous les effets de température, extrinsèques et intrinsèques, sont tracés sur la figure 4.11. Ces résultats montrent un bon accord à 300K, grâce à la faible expansion thermique observée à cette température. En revanche, on peut constater une sous-estimation des fréquences de phonons à 1200K. Les DOS pondérées par les section efficaces neutroniques, tracées sur la figure 4.12 permettent de mettre en avant ces observations. En effet, comme pour les résultats au volume de l'état fondamental de la figure 4.9, la DOS à 300K reproduit plutôt bien les mesures expérimentales. En revanche, la baisse de fréquences observée à 1200K entraîne un décalage entre les pics des DOS théorique et expérimentale.

La surestimation des effets de température peut être une indication des limitations de la méthodologie utilisée ici pour décrire la structure électronique de UO_2(GGA+U

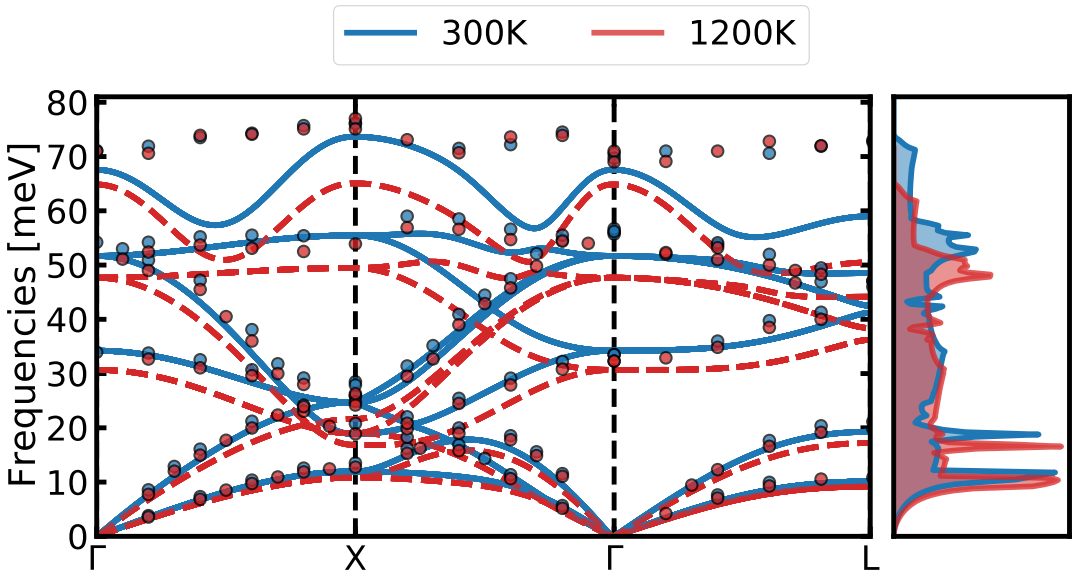


FIGURE 4.11 – Spectres de phonons de UO_2 à 300K (en bleu) et 1200K (en rouge) calculés avec MLACS-TDEP aux volumes théoriques avec expansion thermique. Les ronds bleus (rouges) sont les résultats expérimentaux de Pang *et al* [206].

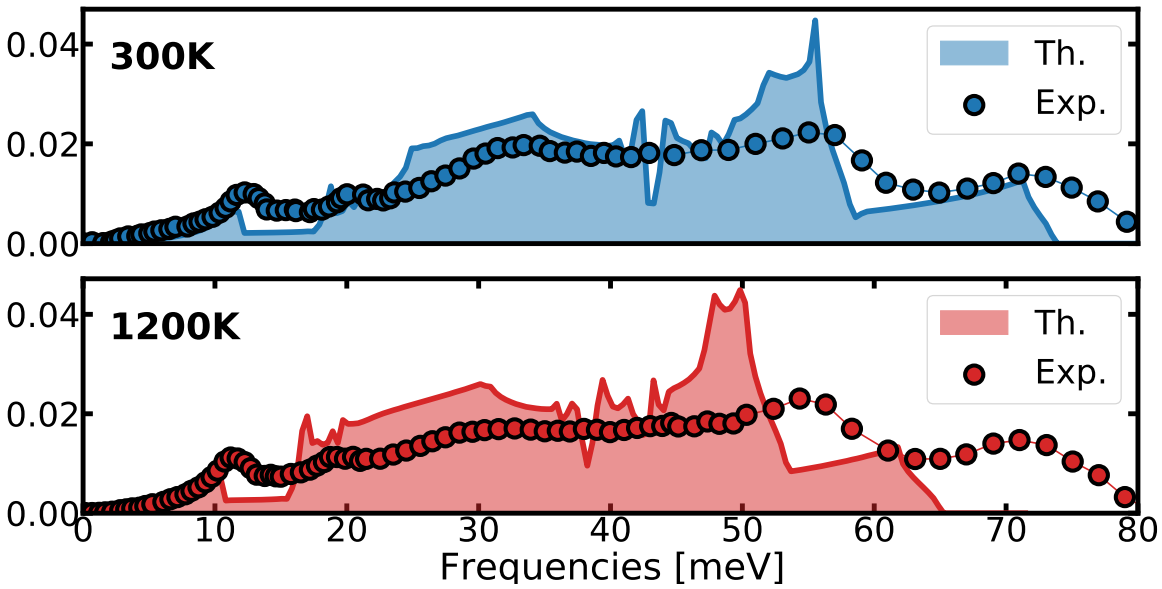


FIGURE 4.12 – DOS vibrationelles calculées avec MLACS-TDEP aux volumes théoriques avec expansion thermique et pondérés par les section efficaces neutroniques. Les traits correspondent aux résultats théoriques et les ronds sont les mesures de diffusion de neutrons [213]. En haut 300K, en bas 1200K.

avec $U = 4.5$, $J = 0.51$). Pour le δ-Pu, des simulations effectuées dans notre équipe ont permis de montrer que les paramètres U et J utilisés habituellement sur-stabilisent cette phase haute température à 0K, ce qui dégrade les simulations prenant en compte les effets de la température [3]. Ces simulations montrent qu'une paramétrisation différente de la DFT+U permet en revanche d'obtenir un résultat cohérent autant à basse qu'à haute température. Il est possible qu'un phénomène similaire se produise dans le cas de UO_2, où les paramètres U et J ont été choisis afin de donner une description satisfaisante du système dans son état fondamental. Dans le but d'améliorer nos résultats, il serait ainsi peut être nécessaire d'inclure le couplage spin-orbite ou d'utiliser des paramètres U et J différents, déterminés par exemple de manière *ab initio*. La sous-estimation de l'expansion thermique par l'approche QHA/LDA+U pourrait aussi indiquer un échec de la fonctionnelle GGA+U pour le dioxyde d'uranium. Il serait intéressant de calculer l'expansion thermique avec la LDA+U tout en prenant en compte l'agitation thermique, à l'aide par exemple de MLACS-NPT. Cependant, il est aussi possible que les différences entre nos résultats et les résultats expérimentaux proviennent de la présence de défauts d'irradiation dans les échantillons de UO_2 à haute température. Ainsi, une autre possibilité d'amélioration de nos résultats serait de calculer les phonons et l'expansion thermique en présence de défauts tels que des lacunes ou des atomes interstitiels.

Propriétés élastiques

À partir des IFC effectives obtenues par TDEP, les propriétés élastiques de UO_2 à 300K et 1200K ont été calculées. Celles-ci sont résumées dans le tableau 4.4, où elles sont comparées aux valeurs issues de la littérature.

TABLEAU 4.4 – Constantes élastiques (C_{11}, C_{12}, C_{44}), modules de bulk (B), de cisaillement (E) et de Young (E) de UO_2 obtenus dans ce travail. Les résultats en gras correspondent à nos résultats obtenus en prenant en compte l'expansion thermique théorique. D'autres résultats théoriques et expérimentaux sont listés pour comparaison.

Auteurs	Struc. élec.	T (K)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)	G (GPa)	E (GPa)
Ce travail[1]	GGA+U	300	303	129	73	187	79	207
Ce travail[1]	GGA+U	1200	273	119	68	171	72	189
Ce travail[2]	**GGA**+U	**300**	**295**	**127**	**63**	**183**	**72**	**191**
Ce travail[2]	**GGA**+U	**1200**	**228**	**94**	**50**	**138**	**56**	**149**
Sanati[209]	LDA+U	0	381	140	63	220	82	219
Sanati[209]	LDA+U+SOC	0	419	121	62	220	88	234
Sanati[209]	GGA+U	0	346	116	63	192	81	212
Wang[211]	LDA+U	0	389	139	71	222	86	237
Expérience		300	388[3]	121[3]	66[3]	202[4]	83[4]	219[4]
Expérience		1200	313[3]	108[3]	58[3]	171[4]	75[4]	198[4]

[1] MLACS au volume de l'état fondamental théorique (effets intrinsèques)
[2] MLACS au volume théorique avec expansion thermique (effets extrinsèques et intrinsèques)
[3] Résultats provenant de [227]
[4] Résultats à 300K provenant de [228]. Les résultats à 1200K sont tirés de l'analyse statistique de [226].

3. Communication privée

Mis à part la constante C_{11}, nos résultats s'accordent avec l'expérience selon une erreur de l'ordre de 10% à 300K, comme les autres résultats de la littérature. La sous-estimation des constantes élastiques par TDEP a déjà été observée pour certains systèmes, où elle a été attribuée à des problèmes de tailles de boîte de simulation. Une telle erreur peut être à l'origine de la différence de 23% observée pour C_{11} à 300K. Cependant, même pour ces systèmes où les constantes élastiques sont sous-estimées, TDEP peut permettre de prédire l'évolution en température des propriétés élastiques.

Dans le tableau 4.5, les ratios entre les modules d'élasticité obtenus à 1200K et 300K sont présentés, et comparés aux résultats expérimentaux [226]. En prenant en compte l'expansion thermique, on observe une surestimation de la diminution des constantes élastiques dans UO_2. Cette surestimation s'explique par la baisse importante des modes acoustiques observée sur les spectres de phonons de la figure 4.11. En revanche, en ne prenant en compte que les effets intrinsèques de la température sur les propriétés élastiques, on observe un bon accord entre théorie et expérience, ce que l'on peut expliquer par les faibles effets intrinsèques de la température sur les modes acoustiques.

TABLEAU 4.5 – Ratios des modules de bulk (B), de cisaillement et de Young entre 1200K et 300K obtenus pour UO_2.

Auteurs	$\frac{B_{1200K}}{B_{300K}}$	$\frac{G_{1200K}}{G_{300K}}$	$\frac{E_{1200K}}{E_{300K}}$
Ce travail[1]	0.91	0.91	0.91
Ce travail[2]	**0.75**	**0.78**	**0.78**
Expérience [226]	0.85	0.91	0.91

[1] MLACS au volume de l'état fondamental théorique
[2] MLACS au volume théorique avec expansion thermique

Conductivité thermique

En tant que combustible nucléaire, une propriété importante de UO_2 est sa conductivité thermique. UO_2 étant un isolant aux conditions étudiées dans ce travail, les propriétés de transport de ce système sont principalement contrôlées par les phonons.

Ce travail se plaçant selon l'approche TDEP, la question de l'obtention des effets dynamiques, telle que la conductivité thermique, se pose. En effet, le formalisme présenté dans la section 1.1 se limite aux propriétés statiques. Nous utiliserons ici un ansatz utilisé avec succès dans la littérature [229, 230] qui se fonde sur l'obtention de constantes de forces effectives d'ordre 3. Celles-ci s'obtiennent en ajustant des IFC d'ordre 3 sur le résidu des forces *ab initio*. Formellement, ces IFC $\overset{(3)}{\boldsymbol{\Theta}}$ sont celles minimisant l'équation

$$\overset{(3)}{\boldsymbol{\Theta}} = \underset{\overset{(3)}{\boldsymbol{\Theta}}}{\operatorname{argmin}} \left\langle \left| \mathbf{F} - \widetilde{\mathbf{F}} - \frac{1}{2} \sum_{j,k} \overset{(3)}{\boldsymbol{\Theta}}_{j,k} \mathbf{u}_j \mathbf{u}_k \right|^2 \right\rangle \tag{4.3}$$

où $\widetilde{\mathbf{F}}$ sont les forces prédites par le potentiel harmonique effectif de TDEP. Tout comme pour TDEP à l'ordre 2, ces constantes de forces sont obtenues à l'aide d'un ajustement par moindres carrés et une étape d'imposition des symétries est mise en place pour réduire le nombre de coefficients de l'ajustement. Cet ansatz se rapproche de l'idée utilisée pour

le SCHA amélioré [84, 85, 99] où des IFC effectives d'ordre 3 sont calculées en prenant la moyenne de la dérivée d'ordre 3 de l'énergie. Ces IFC effectives d'ordre 3 sont dépendantes de la température et peuvent être utilisées dans le calcul de la conductivité thermique par l'équation de Boltzmann (sec. 2.4.2). Pour calculer les conductivités thermiques, le code phono3py [73] a été utilisé. Des tests de convergence ayant montré qu'une grille de points $\mathbf{q}$ de $15 \times 15 \times 15$ permet d'obtenir un résultat convergé, les résultats suivants utiliseront une telle grille.

Les conductivités thermiques κ obtenues dans ce travail sont présentées dans le tableau 4.6. Les résultats avec les IFC aux températures considérées, de 11.1 $Wm^{-1}K^{-1}$ à 300K et 4.3 $Wm^{-1}K^{-1}$ à 1200K présentent un bon accord avec les mesures expérimentales de Hyland *et al* (9.7 $Wm^{-1}K^{-1}$ à 300K et 3.4 $Wm^{-1}K^{-1}$ à 1200K [231]) ou celles plus récentes de White *et al* [232] (9.1 $Wm^{-1}K^{-1}$ et 3.1 $Wm^{-1}K^{-1}$ à 298K et 1223K, respectivement). Ce résultat contraste avec les études utilisant l'approximation quasi-harmonique [206, 233] qui sous-estiment la conductivité thermique à haute température. Inversement, les potentiels classiques CRG surestiment la conductivité thermique à 300K [234]. Nos résultats sont ainsi une démonstration de l'amélioration que peuvent apporter les MLIP à la description du dioxyde d'uranium. On peut noter également que l'effet du volume sur la conductivité thermique est plutôt faible, la différence entre les résultats avec et sans expansion thermique étant de l'ordre du $Wm^{-1}K^{-1}$ pour les deux températures.

TABLEAU 4.6 – Conductivités thermiques à 300K et 1200K de UO_2 obtenues dans ce travail. D'autres résultats théoriques et expérimentaux sont listés pour comparaison.

Auteurs	Struc. élec.	T (K)	κ ($Wm^{-1}K^{-1}$)
Ce travail[1]	GGA+U	300	12.1
Ce travail[1]	GGA+U	1200	5.0
Ce travail[2]	**GGA**+U	**300**	**11.1**
Ce travail[2]	**GGA**+U	**1200**	**4.3**
Pang [206]	GGA+U	300	11.1
Pang [206]	GGA+U	1200	1.4
Kaloni [233]	GGA+U	300	11.4
Kaloni [233]	GGA+U	1200	2.7
Jin [234]	potentiel CRG[3]	300	17.8
Expérience [231]		300	9.7
Expérience [231]		1200	3.4
Expérience [232]		298	9.1
Expérience [232]		1223	3.1

[1] MLACS au volume de l'état fondamental théorique (effets intrinsèques)
[2] MLACS au volume théorique avec expansion thermique (effets extrinsèques et intrinsèques)
[3] Potentiel classique

Les conductivités cumulées, tracées sur la figure 4.13, permettent de montrer que les modes optiques contribuent de l'ordre de 40% à la conductivité thermique pour les deux

températures considérées ici. Cette observation est en accord avec les récentes mesures expérimentales et théoriques, et en contradiction avec les résultats en DFT+DMFT de Yin et Savrasov, qui prédisent une contribution négligeable des modes optiques à la conductivité thermique [212].

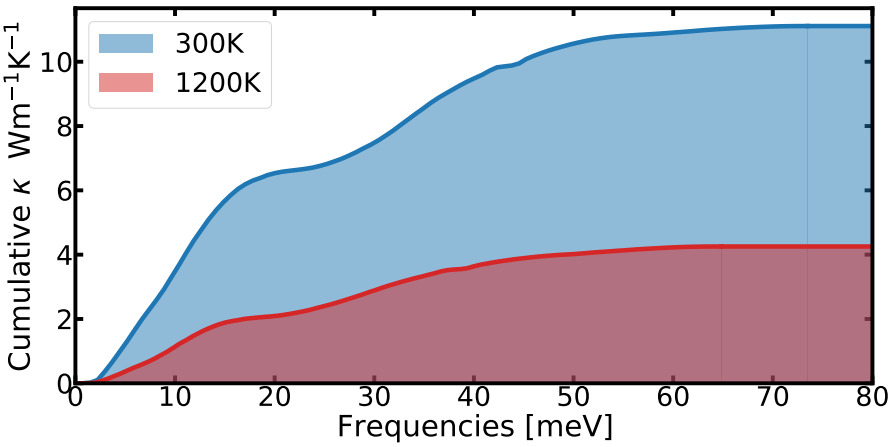


FIGURE 4.13 – Conductivitié thermique cumulée pour UO_2 à 300K et 1200K, en $Wm^{-1}K^{-1}$. Ces résultats ont été obtenus en prenant en compte à la fois les effets intrinsèques et extrinsèques.

4.2.4 Conclusions

Dans cette section, nous avons étudié les effets de la température sur les propriétés vibrationelles de UO_2 dans une approche *ab initio*. Pour tenir compte des effets intrinsèques de la température, nous avons appliqué MLACS à ce système, ce qui a permis d'obtenir une description des déplacements atomiques à un coût en temps de calcul réduit. Des comparaisons entre MLACS et des simulations AIMD ont montré que la description AFM de la structure électronique entraîne une distorsion non physique de la cage d'oxygène en AIMD à 300K. Grâce à la symétrisation induite par le MLIP lors des simulations MLACS, cette méthode ne souffre pas de ce problème et une approche DLM a permis de montrer que MLACS avec une description AFM restait une bonne approximation de l'état paramagnétique haute température de UO_2. La prise en compte de l'expansion thermique avec des simulations NPT et la comparaison des phonons obtenus par TDEP pour plusieurs volumes et température permettent de séparer les effets intrinsèques et extrinsèques de la température.

Au niveau des spectres et DOS de phonons, les résultats contenant uniquement les effets intrinsèques sont étonnament plus proches des résultats expérimentaux que les résultats prenant en compte les effets extrinsèques. En effet, les résultats ne prenant en compte que l'agitation thermique montrent un bon accord avec les spectres de phonons expérimentaux autant à 300K qu'à 1200K. En revanche, la prise en compte de l'expansion thermique théorique entraîne une réduction significative des fréquences à 1200K, en désaccord avec l'expérience. Cette description imparfaite se retrouve sur les résultats de propriétés élastiques. En effet, en prenant en compte à la fois l'expansion et le désordre thermique, les résultats surestiment les effets de la température sur les constantes élastiques et les modules d'élasticité. À l'inverse, l'agitation thermique seule prédit une évolution des propriétés élastiques proche de celle observée expérimentalement. Il est

important de noter que les surestimations observées ici l'ont déjà été dans d'autres travaux, ([206] pour l'effet du volume sur les phonons et [225] pour l'expansion thermique).

Ces différences obtenues en prenant en compte l'ensemble des effets de la température semblent indiquer des limitations liées aux approximations utilisées pour décrire ce système. Plusieurs pistes sont à explorer pour améliorer cette description. En premier lieu, cette différence pourrait provenir des paramètres U et J de la DFT+U utilisés dans ce travail. Deuxièmement, le SOC, négligé ici, pourrait être utilisé. Troisièmement, nos résultats pourraient aussi être une indication des limitations de la fonctionnelle GGA+U, et il pourrait être possible d'améliorer la prédiction des effets de la température avec la LDA+U. Enfin, il est possible que les différences observées proviennent de l'absence de défauts dans notre description du système à haute température.

Malgré cette description imparfaite, nos résultats portant sur la conductivité donnent un bon accord avec l'expérience, notamment en ce qui concerne la conductivité thermique à 1200K. Ce bon accord contraste avec les prédictions théoriques de la littérature utilisant l'approximation harmonique, où une sous-estimation de la conductivité thermique à 1200K est généralement observée.

L'utilisation de MLACS sur ce système fortement corrélé est un très bon exemple de l'accéleration que permet le machine-learning. En effet, les calculs DFT+U pour UO_2 sont très couteux en temps de calcul, ce qui rend les simulations AIMD particulièrement lourdes. Par exemple, les simulations AIMD présentées dans ce chapitre ont nécéssité plusieurs mois de calculs sur plusieurs milliers de processeurs, dans le but d'obtenir de l'ordre de 15000 configurations et des résultats sur seulement 2 températures et un seul volume. En ne demandant qu'entre 100 et 200 configurations, les simulations MLACS ont permis d'étudier plusieurs volumes, de tester les effets du paramagnétisme et de vérifier la convergence des spectres de phonons en fonction de la taille de boîte de simulation. Toutes ces simulations ont demandé un nombre total de configurations inférieur à celui de l'AIMD, ainsi qu'un temps humain plus court qu'une seule simulation AIMD. De plus, on notera que le nombre de calculs DFT+U nécessaires pour une simulation MLACS est du même ordre de grandeur que celui nécessaire pour le calcul d'IFC d'ordre 3 par la méthode des différences finies, qui ne prend en compte les effets intrinsèques de température qu'en perturbation.

4.3 Étude des effets de la température sur le dioxyde de plutonium

Dans cette section, nous appliquerons au dioxyde de plutonium la même méthodologie que celle developpée pour UO_2 afin d'étudier les effets de la température. Après avoir obtenu l'état fondamental de PuO_2, nous appliquerons MLACS aux températures de 300K et 1200K, afin de prendre en compte les effets de l'agitation thermique sur les propriétés physiques. Nous prendrons également en compte les effets extrinsèques de la température en calculant l'expansion thermique de PuO_2 grâce à des simulations dans l'ensemble canonique NPT. Les résultats obtenus pour les propriétés élastiques et la conductivité thermique seront finalement comparés aux résultats expérimentaux de la littérature.

4.3.1 État fondamental de PuO_2

Dans le but de s'assurer de trouver l'état fondamental de PuO_2, la même procédure que pour UO_2 a été mise en place. Contrairement à UO_2, où les atomes d'uranium possèdent 2 électrons sur les orbitales $5f$, les atomes de plutonium de PuO_2 ont 4 électrons $5f$. Ainsi, le nombre de matrices d'occupations diagonales à considérer pour ce système est de 4 parmi 7, soit 35. Avec nos paramètres, la structure fondamentale de PuO_2 prédite possède un paramètre de maille $a = 5.45$ Å. Comme pour UO_2, cette valeur est cohérente avec les prédictions théoriques de la littérature, tout en surestimant le paramètre de maille expérimental ($a = 5.40$å) d'environ 1%.

4.3.2 Effets de la température sur le dioxyde de plutonium

Tout comme pour UO_2, nous utiliserons la méthode MLACS pour décrire les effets de la température sur PuO_2, avec des paramètres similaires. La méthode ayant été validée sur le dioxyde d'uranium, nous commencerons ici directement par présenter les résultats. Pour la correction analytique longue-portée, les paramètres utilisés sont ceux calculés par Zhang *et al* [216]. Ces paramètres sont $\epsilon_\infty = 5.95$, $Z^{Pu}_{eff} = 5.12$ et $Z^{O}_{eff} = -2.56$. Comme pour UO_2, l'application de la correction non-analytique sur les phonons de PuO_2 entraîne une modification non-physique de certains modes. En conséquence, les modes acoustiques présentés dans les figures suivantes correspondront aux résultats sans splitting LO-TO. L'absence d'effet notable de cette correction sur les propriétés physiques a également été vérifiée pour ce système.

Effets intrinsèques de la température sur les phonons de PuO_2

En premier lieu, on s'intéressera aux effets intrinsèques de la température sur les phonons de PuO_2. Pour cela, des simulations MLACS ont été effectuées à 300K et 1200K en utilisant une supercellule ayant le volume par atome de l'état fondamental. Les phonons calculés avec TDEP à partir de ces simulations sont présentés sur la figure 4.14. On notera que les résultats sont similaires à ceux obtenus pour UO_2. En effet, on observe une légère baisse des fréquences de phonons avec l'augmentation de la température. Il est important

de noter que cette baisse est principalement observée pour les modes optiques, les modes acoustiques n'évoluant que faiblement avec la température.

Cependant, quelques différences avec les phonons de UO_2 sont à observer. En particulier, les modes LO1 et TO1 du spectre de PuO_2 ne traversent pas le massif acoustique, ce qui peut avoir une grande influence sur les interactions phonons-phonons et donc sur la conductivité thermique. De plus, on notera ques les fréquences optiques, associées à l'oxygène, sont plus élevées pour PuO_2 que pour UO_2. Ce résultat est par ailleurs cohérent avec d'autres résultats théoriques, notamment ceux utilisant la DFT+DMFT pour calculer les phonons dans l'approximation harmonique [212].

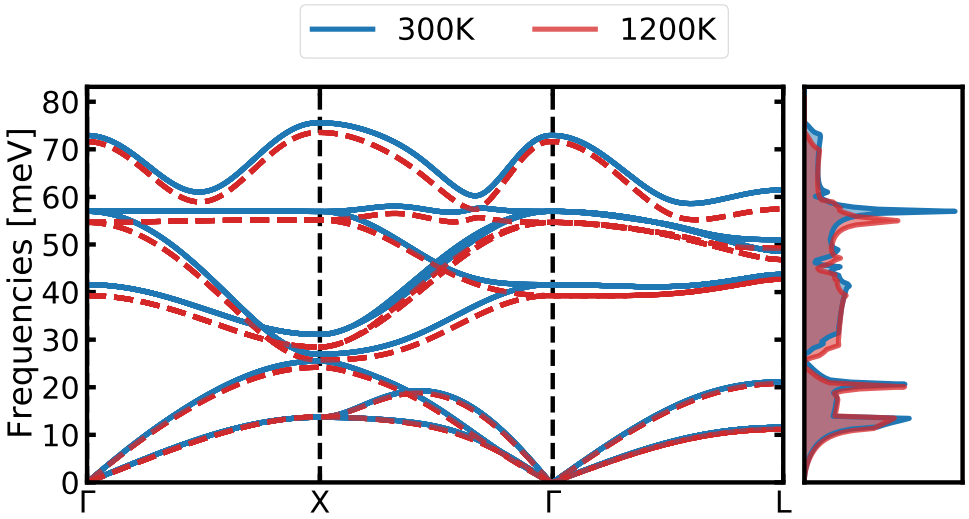


FIGURE 4.14 – Spectres de phonons de PuO_2 à 300K (en bleu) et 1200K (en rouge) calculés avec MLACS-TDEP au volume de l'état fondamental.

Effets extrinsèques de la température sur les phonons de PuO_2

Afin d'obtenir l'expansion thermique du dioxyde de plutonium, des simulations MLACS en NPT ont été effectuées à 300K et 1200K. Les paramètres de maille et le coefficient d'expansion thermique ainsi obtenus sont présentés dans le tableau 4.7, et comparés aux résultats de la littérature. Nos résultats surestiment l'expansion thermique mesurée expérimentalement, avec un coefficient d'expansion théorique $\frac{a_{300K}-a_{1200K}}{a_{300K}} = 1.20$, contre 0.94 expérimentalement. À l'inverse, les prédictions théoriques de l'expansion thermique de Zhang *et al* [216] sous-estiment l'expansion thermique expérimentale en utilisant l'approche quasi-harmonique avec la LDA+U ($\frac{a_{300K}-a_{1200K}}{=}0.54$ [216]).

Pour caractériser les effets du volume sur les phonons de PuO_2, les spectres obtenus à 1200K aux volumes théoriques de l'état fondamental et de 1200K sont comparés sur la figure 4.15. Un effet analogue à celui observé pour UO_2 est présent pour PuO_2. En effet, on peut observer une baisse importante des fréquences de phonons avec l'augmentation du volume, particulièrement sur les modes optiques.

Enfin, nos résultats contenant à la fois les effets extrinsèques et intrinsèques sont présentés sur la figure 4.16. Comme pour UO_2, on observe une baisse significative des fréquences, bien que pour PuO_2, cette diminution soit plus limitée pour les modes acous-

TABLEAU 4.7 – Paramètre de maille à 300 et 1200K (a_{300K}, a_{1200K}) et expansion thermique à 1200K ($\frac{\Delta a}{a_{300K}}$ où $\Delta a = a_{1200K} - a_{300K}$) de PuO_2 tels qu'obtenus dans ce travail, et comparés aux résultats expérimentaux.

Auteurs	Structure électronique	Méthode	a_{300K} (å)	a_{1200K} (å)	$\frac{\Delta a}{a_{300K}}$ (%)
Ce travail	GGA+U	MLACS-NPT	5.46	5.53	1.20
Zhang [216]	LDA+U	QHA	5.37	5.40	0.56
Expérience [226]			5.40	5.44	0.94

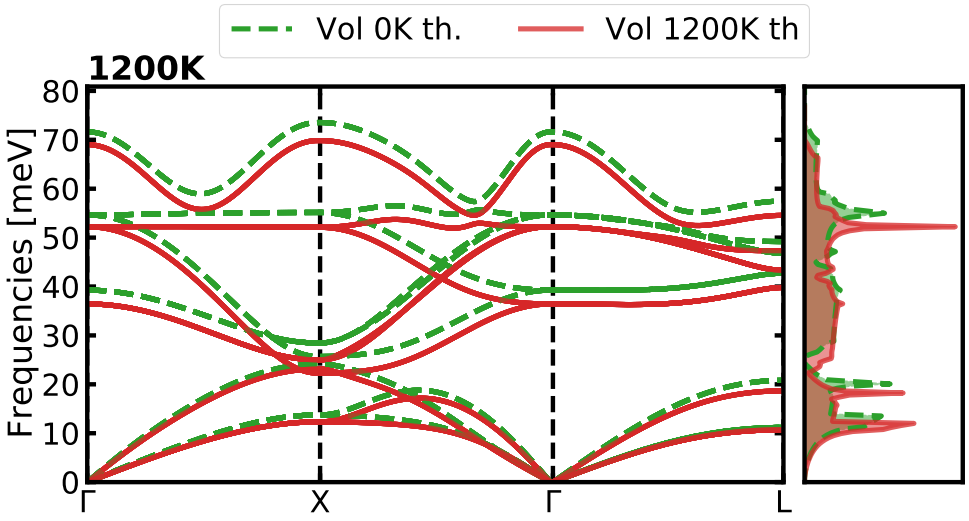


FIGURE 4.15 – Spectres de phonons de PuO_2 à 1200K calculés avec MLACS-TDEP. Les traits tirés verts sont les résultats obtenus avec le volume de l'état fondamental, tandis que les traits rouges sont les résultats obtenus avec le volume théorique à 1200K.

tiques. Un point important à noter sur ces spectres est que les modes optiques LO1 et TO1 ne traversent le massif acoustique pour aucune des températures considérées ici.

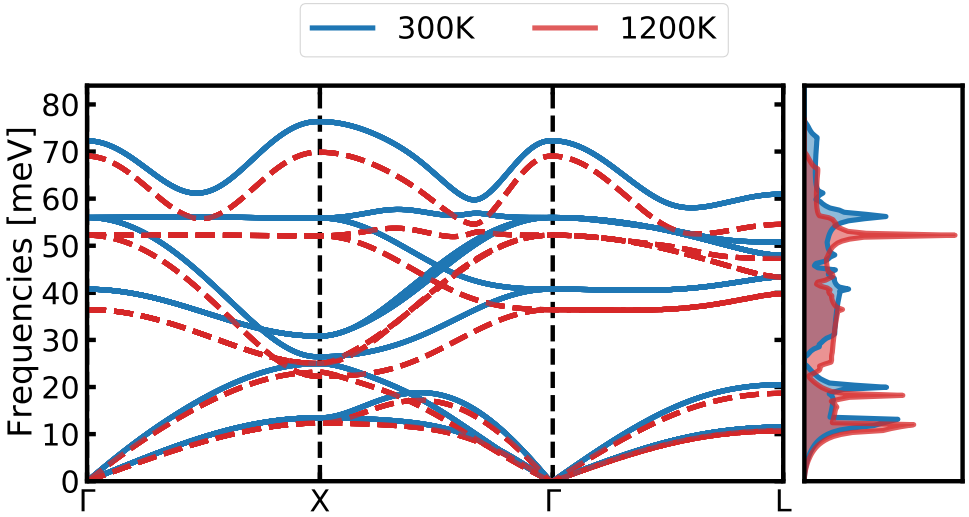


FIGURE 4.16 – Spectres de phonons de PuO_2 à 300K (en bleu) et 1200K (en rouge) calculés avec MLACS-TDEP au volume théorique des températures correspondantes.

Récemment, l'évolution du mode T_{2g} (mode optique TO_2 au point Γ) en fonction de la concentration en plutonium de l'alliage (U,Pu)O_2 a été mesurée par spectroscopie Raman [235]. Les résultats de cette étude montrent des fréquences pour ce mode de 55 meV pour UO_2 et de 59 meV pour PuO_2, soit une différence de 4 meV entre les deux systèmes. Cette différence est bien reproduite par nos résultats, qui prédisent des fréquences de 52 meV pour UO_2 et de 56 pour PuO_2.

Cependant, il n'existe à notre connaissance aucune mesure expérimentale permettant de comparer l'évolution des fréquences de phonons avec la température. Bien que possédant une structure similaire, il est important de noter que UO_2 et PuO_2 sont des systèmes différents, notamment du point de vue électronique où UO_2 est un isolant de Mott et PuO_2 est un isolant par transfert de charge. En conséquence, il nous est impossible d'affirmer que les limitations observées pour UO_2 sont présentes pour PuO_2. Néanmoins, si les améliorations envisagées pour UO_2 donnent effectivement de meilleurs résultats, il serait intéressant de les appliquer également sur PuO_2. De plus, on notera que l'étude sur UO_2 a montré que malgré les limitations de la description, notre méthodologie permet tout de même d'obtenir de bons résultats sur des quantités physiques telles que la conductivité thermique.

Propriétés élastiques de PuO_2

Le tableau 4.8 présente les propriétés élastiques obtenues pour PuO_2 dans ce travail. À température ambiante, nos résultats reproduisent bien les mesures expérimentales des modules d'élasticité. La plus grande erreur observée apparaît pour le module de bulk, avec une erreur de l'ordre 10% comparée aux résultats expérimentaux. L'évolution des modules d'élasticité avec la température est présentée dans le tableau 4.9 à travers les ratios des modules entre 1200K et 300K. Nos résultats semblent indiquer une diminution moins importante des propriétés élastiques de PuO_2 avec la température, en comparaison

TABLEAU 4.8 – Constantes élastiques (C_{11}, C_{12}, C_{44}), module de bulk (B), module de cisaillement (E) et module de Young (E) de UO_2 obtenus dans ce travail. D'autres résultats théoriques et expérimentaux sont listés pour comparaison.

Auteurs	Struc. élec.	T (K)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)	G (GPa)	E (GPa)
Ce travail[1]	GGA+U	300	333	136	96	202	97	251
Ce travail[1]	GGA+U	1200	317	131	88	193	90	233
Ce travail[2]	**GGA+U**	**300**	**331**	**132**	**94**	**198**	**96**	**248**
Ce travail[2]	**GGA+U**	**1200**	**277**	**97**	**70**	**157**	**77**	**199**
Zhang [216]	LDA+U	0	320	178	75	225	73	198
Zhang [216]	GGA+U	0	257	168	59	197	53	145
Expérience [226]		300				224	95	249

[1] MLACS au volume de l'état fondamental théorique
[2] MLACS au volume théorique

de UO_2. On notera cependant que, comme pour UO_2, on observe un effet important de l'expansion thermique sur l'évolution des constantes élastiques en température.

TABLEAU 4.9 – Ratios des modules de bulk (B), de cisaillement et de Young entre 1200K et 300K obtenus pour PuO_2.

Auteurs	$\frac{B_{1200K}}{B_{300K}}$	$\frac{G_{1200K}}{G_{300K}}$	$\frac{E_{1200K}}{E_{300K}}$
Ce travail[1]	0.95	0.93	0.93
Ce travail[2]	**0.79**	**0.80**	**0.80**

[1] MLACS au volume de l'état fondamental théorique
[2] MLACS au volume théorique avec expansion thermique

Conductivité thermique de PuO_2

Les IFC effectives d'ordre 3 ont été calculées pour PuO_2 dans le but de calculer sa conductivité thermique. Pour ce système, une grille de point **q** ($15 \times 15 \times 15$) permet également d'obtenir un résultat convergé et sera donc utilisée pour cette sous-section.

Nos résultats sur la conductivité thermique de PuO_2, présentés dans le tableau 4.10, sont en bon accord avec les mesures expérimentales récentes de Cozzo *et al* [236], ainsi qu'avec l'extrapolation à 300K. En revanche, les conductivités thermique à 300K surestiment des mesures plus anciennes. Cependant, les différences entre mesures récentes et anciennes suggèrent que ces dernières n'ont pas été effectuées sur des échantillons stoechiometriques [236]. Nos résultats, ainsi que ceux de Nakamura *et al* [237] vont dans le sens de cette suggestion.

Les conductivités cumulées de PuO_2 et UO_2 à 300K et 1200K sont comparées sur la figure 4.17. On peut noter que la contribution des modes optiques est similaire pour les deux systèmes. Ainsi, la différence de conductivité entre les dioxydes de plutonium et

TABLEAU 4.10 – Conductivités thermiques à 300K et 1200K de PuO_2 obtenus dans ce travail. D'autres résultats théoriques et expérimentaux sont listés pour comparaison.

Auteurs	Struc. élec.	T (K)	κ ($Wm^{-1}K^{-1}$)
Ce travail[1]	GGA+U	300	19.3
Ce travail[1]	GGA+U	1200	6.9
Ce travail[2]	**GGA+U**	**300**	**16.2**
Ce travail[2]	**GGA+U**	**1200**	**4.4**
Nakamura [237][3]	LDA+U+SOC	300	> 14[4]
Nakamura [237][3]	LDA+U+SOC	1200	7.33
Expérience [238]		300	9.86
Expérience [238]		1200	2.83
Expérience [239]		300	5.476
Expérience [239]		1170	2.11
Expérience [236]		300	17.73[5]
Expérience [236]		531	10.33
Expérience [236]		1240	4.01
Expérience [236]		1240	4.02
Expérience [236]		1240	4.09

[1] MLACS au volume de l'état fondamental théorique
[2] MLACS au volume théorique avec expansion thermique
[3] Approximation harmonique avec une supercellule au volume fondamental expérimental, sans prise en compte de l'expansion thermique.
[4] Les valeurs montrées s'arrêtent vers 400K.
[5] Extrapolé à partir d'un ajustement de la conductivité thermique de la forme $\kappa(T) = \frac{1}{A+B(T)}$.

d'uranium peut être attribuée à une plus grande contribution des modes acoustiques à la conductivité de PuO_2 à 300K.

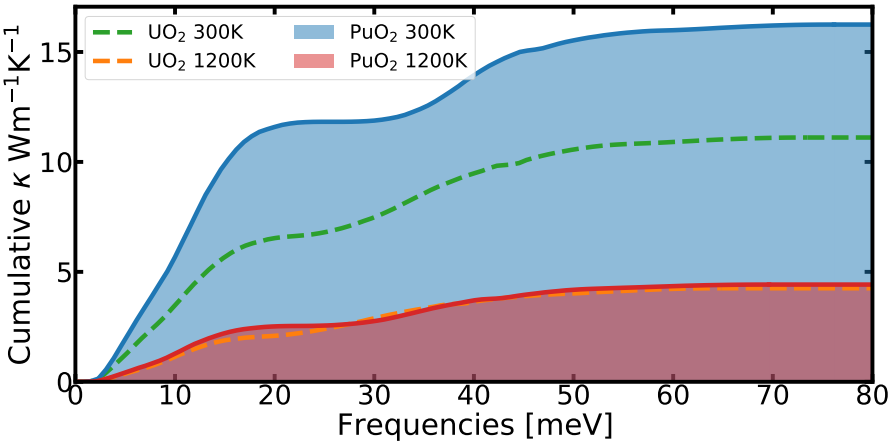


FIGURE 4.17 – Conductivité thermique cumulée de PuO_2 à 300K et 1200K comparée aux résultats de UO_2, en $Wm^{-1}K^{-1}$.

4.3.3 Conclusions

Cette section avait pour but d'étudier les effets de la température sur les propriétés vibrationelles de PuO_2. Afin de se placer dans une approche *ab initio* et pour prendre en compte les effets intrinsèques de la température, la méthode MLACS a été utilisée. Les résultats sur ce système sont similaires à ceux obtenus pour UO_2, notamment pour les effets extrinsèques et intrinsèques de la température sur les phonons. En particulier, une baisse significative des fréquences a été observée sur le spectre de phonons incluant les effets de l'expansion thermique. Cependant, il n'y a pas, à notre connaissance, de spectre expérimental de PuO_2 en température, auquel nous pourrions comparer nos résultats. Néanmoins, une application des améliorations envisagées pour UO_2 (fonctionnelle d'échange et corrélation, paramètres U et J, défauts d'irradiation) serait intéressante.

Pour la conductivité thermique, nos résultats sont en bon accord avec de récentes mesures expérimentales sur des échantillons stoechiométriques, ce qui permet notamment de confirmer l'hypothèse que les résultats plus anciens sont moins fiables en raison de la la stoechiométrie des échantillons utilisés.

Au final, l'étude de ces deux systèmes permet de mettre en avant l'importance de l'étude de la température sur les combustibles nucléaires. Malgré les différences entre nos résultats et l'expérience, nous avons en effet montré que l'inclusion de la température avait un effet important sur les propriétés de ces systèmes.

Après ces études sur UO_2 et PuO_2, l'étape suivante serait d'appliquer la même méthodologie sur le mélange d'oxydes $(U,Pu)O_2$ (MOX), qui présente un fort intérêt industriel. L'étude des effets de la température sur le MOX permettrait de faire une démonstration complète des méthodes utilisées et développées dans cette thèse, autant sur les propriétés vibrationnelles, les alliages ou l'accéleration des calculs. Nous avons d'ores et déjà commencé ce travail. En effet, l'application des méthodes de SQS et de MLACS a déjà été effectuée sur plusieurs concentrations de cette solution solide. Cependant, au moment de

la rédaction de ce manuscrit, l'ensemble des calculs n'est pas fini et nous ne pourrons pas présenter de résultats pour le moment.

Troisième partie

Conclusions et perspectives

Ce travail avait pour but de contribuer à la compréhension des effets de la température sur les combustibles nucléaires, en apportant une approche *ab initio*. Au vu de la complexité inhérente à la description des actinides composant ces matériaux, une part importante du travail a porté sur le développement de méthodes.

Le premier système que nous avons présenté est l'alliage de substitution U-Mo dans sa phase BCC γ. Dans un premier temps, nous avons étudié la stabilisation de cette phase avec la température. À l'aide de simulations AIMD et de la méthode TDEP, nous avons pu montrer la stabilité dynamique de la structure BCC avec l'absence de modes de vibrations imaginaires. Le calcul des DOS vibrationelles nous a permis de mettre en évidence la stabilisation thermodynamique de la solution solide, aidée par l'entropie configurationelle, mais limitée par l'entropie vibrationelle. De plus, nous avons montré que la stabilisation de γ-U-Mo par le molybdène s'accompagne d'une stabilisation mécanique, comme le montre l'évolution des constantes élastiques. Dans un second temps, dans un travail en collaboration avec des expérimentateurs de l'université de Bristol, nous avons étudié cette solution solide à basse température, où elle est métastable. Ce travail a permis de mettre en évidence l'existence d'un conflit entre symétries locales et globales dans ce système, et la comparaison avec un spectre de phonons expérimental a permis de mettre en évidence les conséquences de ce conflit sur les propriétés physiques. Il reste beaucoup de travail à faire sur ce système. Par exemple, un diagramme de phase théorique complet permettrait d'améliorer notre compréhension de ce système. Il serait notamment intéressant de lever l'incertitude sur la structure théorique de la phase ordonnée U_2Mo, ce qui pourrait être fait en utilisant les méthodes développées dans cette thèse.

Les autres systèmes sur lesquels nous avons travaillé sont les dioxydes d'actinides UO_2 et PuO_2. En comparant les résultats obtenus avec MLACS et l'AIMD pour UO_2 à 300K et 1200K, nous avons pu valider l'utilisation de l'échantillonage assisté par machine-learning sur ce système. La forte diminution du coût de calcul permis par MLACS a permis d'effectuer une étude étendue de ce système, en comparant plusieurs volumes et températures, et en testant une approximation du paramagnétisme. Un point important de ces résultats est la surestimation par la GGA+U des effets extrinsèques de la température sur les fréquences de phonons, autant pour UO_2 que pour PuO_2. Cette surestimation se caractérise par une diminution des fréquences de phonons plus importante théoriquement qu'observée expérimentalement. Cette baisse se retrouve dans l'évolution des constantes élastiques avec la température. Néanmoins, nos prédictions de la conductivité thermique sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. En particulier, la conductivité de l'ordre de $16 \mathrm{Wm^{-1}K^{-1}}$ calculée pour PuO_2 à 300K permet de confirmer la fiabilité de mesures récentes en comparaison des résultats plus anciens de la littérature. L'application de MLACS sur ces systèmes, difficiles à simuler, ouvre de nombreuses perpsectives. En premier lieu, la diminution du coût en temps de calcul peut permettre d'améliorer la description de la structure électronique de UO_2, afin d'obtenir une description fiable pour l'état fondamental et en température. Cette amélioration pourrait passer par la prise en compte du SOC, une optimisation des paramètres U et J de la DFT+U ou encore une comparaison des fonctionnelles d'échange et corrélations. De plus, en couplant les méthodes utilisées pour les dioxydes d'actinides à celles utilisées pour décrire l'alliage U-Mo, il serait possible d'étudier les effets de la température sur les mélanges d'oxydes. En particulier, l'application sur l'alliage $(U,Pu)O_2$ est déjà bien avancée, avec des calculs effectués sur plusieurs températures et concentrations. On notera aussi la possibilité d'étudier le comportement en température des défauts et des produits de fission, mais aussi d'autres

dioxydes d'actinides, comme AmO_2 par exemple, ou d'augmenter la température pour étudier les phases superionique ou liquide de ces systèmes.

Du côté des méthodes, un premier travail a porté sur une formalisation de TDEP. Cette méthode, bien que très utilisée dans la littérature, repose en effet seulement sur l'idée d'un potentiel harmonique reproduisant au mieux les forces du système à une température donnée. En construisant un principe variationnel, nous avons pu montrer que cette approche permet de construire le modèle harmonique reproduisant le tenseur de corrélation des déplacements, tout en approximant au mieux l'énergie libre du système. Ces fondations nous ont permis de construire un formalisme cohérent pour analyser les solides anharmoniques, en dérivant diverses propriétés thermodynamiques selon notre nouvelle formulation. De plus, il a été montré qu'une interprétation physique des phonons peut être faite, et que les fréquences imaginaires obtenus par la méthode peuvent être associées à des transitions de phases. Enfin, une version quantique de TDEP a été formalisée, ouvrant ainsi la possibilité d'étudier l'anharmonicité de cristaux contenant des atomes légers tels que l'hydrogène. Pour continuer ce travail, plusieurs directions sont envisageables. Premièrement, les propriétés physiques considérées dans la dérivation de cette thèse sont limitées à l'énergie-libre, à l'entropie et à l'énergie interne, et il serait intéressant de dériver d'autres propriétés selon le formalisme de TDEP. On pensera notamment à la chaleur spécifique ou aux propriétés élastiques, qui peuvent se formuler en fonction de l'énergie-libre. Deuxièmement, afin de pouvoir étudier les effets du transport, il semble nécessaire d'étendre la formulation de TDEP pour incorporer les propriétés dynamiques. Finalement, il paraît important de tester le nouveau formalisme quantique de TDEP sur des simulations PIMD, afin de montrer la capacité de la méthode à décrire l'anharmonicité des cristaux quantiques.

Enfin, une nouvelle méthode a été proposée permettant d'accélérer les simulations de matériaux à température finie. Cette méthode, que nous avons appelée Machine-Learning Assisted Canonical Sampling, utilise un principe variationnel, construit sur l'inégalité de Gibbs-Bogoliubov, pour approximer au mieux la distribution canonique du système que l'on étudie. Pour assurer une grande précision de l'échantillonage, MLACS utilise un MLIP linéaire en tant que système auxiliaire. L'application sur plusieurs systèmes tests, présentant pour la plupart une grande anharmonicité, a permis d'assurer la précision de la méthode, ainsi que sa capacité à accélerer de plusieurs ordres de grandeur l'obtention de résultats. MLACS étant une méthode nouvelle, de nombreuses perspectives sont ouvertes pour étendre ses possibilités. Au vu de sa formulation, une première perspective naturelle serait d'utiliser la méthode pour effectuer des calculs d'énergie libre. En diminuant de plusieurs ordres de grandeur les simulations à température finies, MLACS pourrait permettre le calcul de diagrammes de phase *ab initio* pour un coût réduit en comparaison des méthodes usuelles basées sur l'intégration thermodynamique. Dans ce travail, nous nous sommes limités aux ensembles canoniques NVT et NPT classique, et il serait intéressant d'étendre MLACS à d'autres distributions. Par exemple, construire une formulation quantique permettrait d'abaisser le coût en temps de calcul des simulations pour les systèmes nécessitant d'inclure les effets nucléaires quantiques. En couplant un MLACS quantique avec TDEP, il deviendrait possible de calculer les spectres de phonons de systèmes contenant de l'hydrogène avec un coût faible.

Au final, les méthodes développées dans cette thèse ouvrent de nombreuses perpsectives quand à l'étude des effets de la température sur les combustibles nucléaires. En premier lieu, il semble important d'étudier les raisons des différences entre phonons

théoriques et expérimentaux en température observées dans ce travail, afin d'améliorer la capacité de prédiction des simulations théoriques. Deuxièmement, afin d'accélérer l'étude des dioxydes d'actinides, il paraît intéressant d'utiliser MLACS pour construire un MLIP permettant une description précise de ces systèmes. Un tel travail est par ailleurs actuellement en cours. Enfin, l'application de MLACS et TDEP à d'autres combustibles, tels que U_3Si_2, qui a déjà donné lieu à un stage de master au CEA de Cadarache, U-Zr, (U-Pu)O_2, ThO_2, etc … permettrait d'améliorer notre compréhension des combustibles nucléaires afin d'améliorer la fiabilité et la sécurité des réacteurs nucléaires d'aujourd'hui et de demain.

Quatrième partie

Annexes

Appendices

A.1 Symétrie des Constantes de Forces Interatomiques (IFC)

Du fait des symétries du cristal et du Hamiltonien, les coefficients des constantes de forces doivent respecter un certain nombre de relations. Premièrement, une translation rigide du cristal doit laisser l'énergie du système inchangée. Cela se traduit, au 1^{er}, $2^{ème}$ et $3^{ème}$ ordre, par les règles de sommes acoustiques, de la forme

$$\begin{aligned} \sum_i \Phi_i^\alpha &= 0 \\ \sum_j \Phi_{i,j}^{\alpha,\beta} &= 0 \\ \sum_k \Phi_{i,j,k}^{\alpha,\beta,\gamma} &= 0 \end{aligned} \tag{A.1}$$

Ensuite, on retrouve une invariance par permutation des indices des atomes

$$\begin{aligned} \Phi_{i,j}^{\alpha,\beta} &= \Phi_{j,i}^{\beta,\alpha} \\ \Phi_{i,j,k}^{\alpha,\beta,\gamma} &= \Phi_{j,i,k}^{\beta,\alpha,\gamma} = \Phi_{k,j,i}^{\gamma,\beta,\alpha} = \dots \end{aligned} \tag{A.2}$$

On retrouve ensuite les symétries du groupe d'espace du cristal. En notant $S^{\alpha,\beta}$ les opérations de symétrie du groupe d'espace du cristal, on a

$$\begin{aligned} \Phi_{S(i)}^{\alpha} &= \sum_\beta \Phi_i^\beta S^{\beta,\alpha} \\ \Phi_{S(i),S(j)}^{\alpha,\beta} &= \sum_{\gamma,\delta} \Phi_{i,j}^{\gamma,\delta} S^{\gamma,\alpha} S^{\delta,\beta} \\ \Phi_{S(i),S(j),S(k)}^{\alpha,\beta,\gamma} &= \sum_{\delta,\epsilon,\mu} \Phi_{i,j,k}^{\gamma,\delta,\mu} S^{\delta,\alpha} S^{\epsilon,\beta} S^{\mu,\gamma} \end{aligned} \tag{A.3}$$

Enfin, le système est invariant par rotation. En notant une rotation τ^α et avec $\epsilon_{i,j,k}$ le symbole de Levi-Civita, cette invariance donne les relations suivantes

$$\begin{aligned} \sum_i \Phi_i^\alpha \tau_i^\beta &= \sum_i \Phi_i^\beta \tau_i^\alpha \qquad \forall(\alpha,\beta) \\ \sum_j \Phi_{i,j}^{\alpha,\beta} \tau_j^\gamma + \Phi_i^\beta \epsilon_{\alpha,\gamma} &= \sum_j \Phi_{i,j}^{\alpha,\gamma} \tau_j^\beta + \Phi_i^\gamma \epsilon_{\alpha,\gamma} \qquad \forall(\alpha,\beta,\gamma) \\ \sum_k \Phi_{i,j,k}^{\alpha,\beta,\gamma} \tau_k^\delta + \Phi_{i,j}^{\gamma,\beta} \epsilon_{\alpha,\delta} + \Phi_{i,j}^{\alpha,\gamma} \epsilon_{\beta,\delta} &= \sum_k \Phi_{i,j,k}^{\alpha,\beta,\gamma} \tau_k^\delta + \Phi_{i,j}^{\beta,\gamma} \epsilon_{\alpha,\delta} + \Phi_{i,j}^{\alpha,\gamma} \epsilon_{\beta,\delta} \qquad \forall(\alpha,\beta,\gamma,\delta) \end{aligned} \tag{A.4}$$

Au final, sur les $3N_{at} \times 3N_{at}$ coefficients du tenseur des IFC, seul un nombre limité de coefficients sont réellement indépendant.

Ainsi, dans TDEP, un premier travail avant l'application des moindre-carrés consiste à construire le vecteur des forces et la matrice des données explicatives en appliquant les symétries du cristal considéré. En appliquant les symétries du cristal, l'équation reliant les forces aux déplacements et coefficients des IFC pour un ensemble de configurations allant de t_0 à t_n se met sous la forme matricielle

$$\begin{bmatrix} F_1^\alpha(t_0) \\ F_1^\beta(t_0) \\ \vdots \\ F_{N_{at}}^\gamma(t_N) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} f_1(\mathbf{u}(t_0)) & \dots & f_K(\mathbf{u}(t_0)) \\ f_1(\mathbf{u}(t_0)) & \dots & f_K(\mathbf{u}(t_0)) \\ \vdots & & \vdots \\ f_1(\mathbf{u}(t_N)) & \dots & f_K(\mathbf{u}(t_N)) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_1 & \dots & \theta_K \end{bmatrix} \tag{A.5}$$

où F_i^α est la force s'appliquant sur l'atome i selon la direction α et θ_k est le k-ième coefficient des IFC. Les $f_k(\mathbf{u}(t))$ rassemblent les symétries du cristal et les déplacements $\mathbf{u}(t)$.

A.2 Inégalité de Jensen

L'inégalité de Jensen est un théorème qui porte sur les fonctions convexes. En définissant une loi de probabilité, pour laquelle les moyennes se notent $\langle \dots \rangle$, et une fonction convexe $f(\mathbf{R})$, l'inégalité de Jensen montre que la moyenne de la fonction est plus grande que la fonction de la moyenne [240, 241]

$$\langle f(\mathbf{R}) \rangle \geq f(\langle \mathbf{R} \rangle) \tag{A.6}$$

L'application de cette inégalité dans le cadre de la physique statistique utilise le fait que la fonction ln est convexe.

On définit un système muni d'un potentiel $V(\mathbf{R})$, d'une fonction de partition $\mathcal{Z} = \int d\mathbf{R} e^{-\beta V(\mathbf{R})}$, d'une énergie-libre $\mathcal{F} = -k_B T \ln[\mathcal{Z}]$ et dont les moyennes associées se notent $\langle O(\mathbf{R}) \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} = \int d\mathbf{R} O(\mathbf{R}) e^{-\beta V(\mathbf{R})}$ dans le cas classique et $\langle O(\mathbf{R}) \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \mathrm{Tr}\left[e^{-\beta \hat{H}} O(\mathbf{R}) \right]$ dans le cas quantique. De même, on définit un système effectif muni d'un potentiel $\widetilde{V}(\mathbf{R})$ dont les quantités associées seront notées avec un $\widetilde{}$ et dont l'énergie-libre se note $\widetilde{\mathcal{F}_0}$ tandis que les moyennes associées seront notées par $\langle O(\mathbf{R}) \rangle_0$.

La différence d'énergie libre entre le vrai système et le système effectif peut s'écrire (voir section 1.2.3)

$$\mathcal{F} - \widetilde{\mathcal{F}} = -k_B T \ln \langle e^{-\beta (V(\mathbf{R}) - \widetilde{V}(\mathbf{R}))} \rangle_0 \tag{A.7}$$

L'application de l'inégalité de Jensen sur cette équation permet de faire ressortir l'inégalité suivante

$$\mathcal{F} - \widetilde{\mathcal{F}} \leq \langle V(\mathbf{R}) - \widetilde{V}(\mathbf{R}) \rangle_0 \tag{A.8}$$

Ce qui permet de retrouver au final l'énergie-libre de Gibbs-Bogoliubov aux fondations de SCHA et de MLACS

$$\mathcal{F} \leq \widetilde{\mathcal{F}_0} + \langle V(\mathbf{R}) - \widetilde{V}(\mathbf{R}) \rangle_0 \tag{A.9}$$

Il est aussi possible d'utiliser la formulation suivante de la différence d'énergie-libre entre les deux systèmes

$$\widetilde{\mathcal{F}_0} - \mathcal{F} = -k_B T \ln \langle e^{-\beta (\widetilde{V}(\mathbf{R}) - V(\mathbf{R}))} \rangle \tag{A.10}$$

L'application de l'inégalité de Jensen sur cette équation permet de faire ressortir l'inégalité suivante

$$\widetilde{\mathcal{F}}_0 - \mathcal{F} \leq \langle \widetilde{\mathrm{V}}(\mathbf{R}) - \mathrm{V}(\mathbf{R}) \rangle \tag{A.11}$$

En réorganisant cette équation, on retrouve l'inégalité, utilisée pour formuler TDEP

$$\mathcal{F} \geq \widetilde{\mathcal{F}}_0 + \langle \mathrm{V}(\mathbf{R}) - \widetilde{\mathrm{V}}(\mathbf{R}) \rangle \tag{A.12}$$

Liste des figures

1 Illustration de la densité énergétique de l'uranium par XKCD [5]. 1

2 Tableau périodique des élements. La rangée des actinides est entourée en rouge. 2

3 Évolution du nombre d'articles utilisant la DFT par an de 1995 à 2013. Extrait d'un article de Pribram-Jones *et al* [16] 3

1.1 Représentation schématique du cycle auto-cohérent de la DFT 15

1.2 (a) Représentation schématique de la partie radiale du vrai potentiel (traits pleins bleus) et de son pseudopotentiel (traits tirés orange). (b) Représentation schématique de la partie radiale de fonction d'onde tous électrons (traits pleins bleus) et de la pseudo-fonction d'onde (traits tirés orange). Pour les deux schémas, la partie verte représente la distance inférieure à r_{cut}, où le vrai potentiel est remplacé par une partie plus régulière. 17

1.3 Représentation schématique du formalisme PAW 18

1.4 Illustration du problème des minima locaux inhérent à la DFT+U. L'énergie potentielle en fonction de l'occupation présente de nombreuse barrières, de sorte que tous les points de départ ne permettent pas d'atteindre le minimum global E_0. 20

1.5 Illustration de différents types d'alliage. Les alliages étudiés dans le cadre de ce travail correspondent à des alliages de subsitution, où les atomes sont placés de façon désordonnée sur le réseau. 29

1.6 Représentation schématique de l'approximation du cristal virtuel. 30

1.7 Représentation schématique du calcul de quantités d'excès. 32

1.8 Représentation schématique d'un descripteur basé sur la densité atomique, où l'environnement atomique d'un atome central est projeté sur un espace de descripteurs. 36

1.9 Effet de la régularisation sur la fonction de coût en fonction du rayon de coupure. La courbe orange est la fonction de coût sans régularisation, tandis que la courbe bleue est la fonction de coût avec régularisation. Pour chacune des courbes, le point rouge correspond au rayon de coupure minimisant la fonction de coût. La zone rouge "instable" correspond aux rayons de coupures pour lesquels le MLIP donne des MLMD qui "explosent". 40

2.1 (À gauche) Exemple d'une dispersion de phonon par le cas du silicium diamant. La cellule unité du système possédant deux atomes, on retrouve trois modes optiques en plus des modes acoustiques. En raison des symétries de la structure, on observe une dégénérescence de certains modes pour une partie des vecteurs d'ondes **q**. (À droite) Densité d'états de phonons g(ω) . 46

2.2 Phonons de l'uranium dans sa phase γ cubique centrée. Du fait de la forte instabilité dynamique de cette phase à basse température, on observe sur ce spectre de nombreux fréquences de phonons imaginaires. Ces dernières sont représentées ici par des fréquences négatives. 51

2.3 Représentation schématique du cycle auto-cohérent du SCHA dans l'implémentation sTDEP 58

1.1 Vérification numérique de l'égalité $-\langle \mathbf{u}^T \mathbf{F} \rangle = k_B T \mathbf{I}$. Chaque point de l'image correspond à une entrée de la matrice $-\langle \mathbf{u}^T \mathbf{F} \rangle$ (de taille $3N_{at} \times 3N_{at}$), en unité de k_B. 72

1.2 Illusration de la faible variance de $V(\mathbf{R}) - \widetilde{V}(\mathbf{R}) + \frac{3}{2} k_B T$ comparé à $V(\mathbf{R})$ sur deux systèmes munis de potentiels classiques. La ligne en traits tirés horizontaux correspond à la valeur moyenne $\langle V(\mathbf{R}) \rangle$. Les courbes de gauches correspondent aux valeur de l'énergie le long de la trajectoire en eV/at, tandis que les courbes de droite sont les distributions des énergies. a) Le silicium Tersoff à 900K. b) L'uranium-MEAM BCC à 1200K. 74

1.3 Illustration à une dimension de $-\widetilde{\mathcal{F}}(\boldsymbol{\mathcal{R}})$ calculé par TDEP pour un système présentant une transition de phase du second ordre. Au dessus de la température critique T_c, la position d'équilibre est $\boldsymbol{\mathcal{R}} = 0$. $-\widetilde{\mathcal{F}}(0)$ est donc à un minimum, de sorte que sa dérivée seconde est positive. En dessous de T_c, $-\widetilde{\mathcal{F}}(0)$ est un maximum, et $\boldsymbol{\mathcal{R}} = 0$ n'est plus le paramètre d'ordre d'équilibre. En conséquence, la dérivée seconde de $-\widetilde{\mathcal{F}}(0)$ est négative. 75

2.1 Diagramme de phase de l'alliage U – Mo adapté de Yoo *et al* [131] 89

2.2 Enthalpie d'excès de l'alliage uranium-molybdène dans la phase bcc, adapté de Alonso *et al* [140] pour le FPLAPW-CE-SOC, et de Landa *et al* [135] pour le FPLMTO-SQS-SOC et le EMTO-CPA-NOSOC 90

2.3 Spectre de phonons expérimental du molybdène à 300K (diamants violets) et 1203K (ronds rouges), adapté de Zarestky *et al* [145] comparés aux résultats théoriques utilisant la DFT et l'approximation harmonique par Lysogorskiy [154]. Les flèches indiquent les anomalies présentes comparées à un spectre bcc typique. 91

2.4 Phonons de la phase γ de l'uranium, calculés de trois manières différentes. Les spectres calculés à partir de la DFPT et de TDEP proviennent de Bouchet *et al* [157], tandis que le spectre calculé à partir de SCAILD est extrait de Söderlind *et al* [156] 92

2.5 DOS vibrationelle de l'uranium dans la phase γ. 93

2.6 Dispersion de phonons d'U-Mo expérimental, mesurée par diffraction X inélastique, adapté de Brubaker *et al* [159]. Les traits pleins sont issus d'un fit des données expérimentales selon un modèle de Born Von-Karman. 94

2.7 Évolution de l'énergie fondamentale d'excès en fonction de la concentration. Les lignes pleines (pointillés) sont les résultats avec (sans) relaxation des SQS. Les lignes bleus (violettes) sont les résultats avec (sans) inclusion du couplage spin-orbite. Les résultats FPLMTO-SQS, en orange, sont extraits de Landa *et al* [135] 96

2.8 Paramètre de maille de $U_{1-c}Mo_c$ en fonction de la concentration en molybdène. Les traits tirés noir correspondent à la loi de Vegard, tandis que les traits tirés verts correspondent à la loi proposée par [164]. 97

2.9 Dispersion de phonons du molybdène calculées avec TDEP et comparés aux résultats expérimentaux de Zaretsky. 98

2.10 Dispersion de phonons de l'uranium calculés à 900K avec TDEP et dans l'approximation harmonique avec la DFPT. 99

2.11 Représentation schématique des approches utilisées pour calculer les IFC. Les ronds représentent des atomes, avec une couleur par type d'élément, tandis que les traits pleins représentent les interactions interatomiques. (a) TDEP pour un cristal idéal. (b) TDEP avec l'approche VCA (c) TDEP avec l'approche SIFC-MD. (d) TDEP avec l'approche SIFC-MDTD. 100

2.12 DOS vibrationelles de U_cMo_{1-c} à 900K en fonction de la concentration en molybdène. 101

2.13 Évolution de l'entropie d'excès en fonction de la concentration en molybdène à 900K. 102

2.14 Évolution de l'énergie libre d'excès en fonction de la concentration en molybdène. 103

2.15 Comparaison entre les fonctions de distributions de paires U-U obtenues par AIMD pour $U_{0.75}Mo_{0.25}$ à 300K (bleu) et 900K (rouge). Les traits tirés verticaux correspondent aux positions de la structure BCC idéale. 107

2.16 (En haut) Phonons expérimentaux ($U_{0.77}Mo_{0.23}$) et théorique ($U_{0.75}Mo_{0.25}$). Pour les résultats expérimentaux, les modes acoustiques transverses (longitudinaux) sont représentés par des carrés bleus (ronds rouges). Les traits tirés blancs correspondent aux résultats théoriques dans l'approche VCA. La fonction spectrale théorique dans l'approche SIFC est tracée en tant que carte de couleur sur une échelle $\log_{0.6}$.(En bas) Largeur de bande expérimentale. Les carrés (TA) et ronds (LA) sont les largeurs de bandes brutes Γ_o. Les largeurs de bandes déconvoluées Γ_d sont représentées par les traits tirés bleus (TA) et rouge (LA). La méthode utilisée pour obtenir ces largeurs de bandes déconvoluées est décrite dans le texte. 109

2.17 Fonctions spectrales au point $\mathbf{q} = 2/3[111]$ calculé avec IFC dépendantes des longueurs de liaisons interatomiques (bleu) et sans (vert). 110

2.18 Comparaison entre largeurs de bande théoriques (ronds gris) et expérimentales (carrés bleus et ronds rouges). Les ronds rouges représentent les modes LA tandis que les carrés bleus représentent les modes TA. 111

3.1 Schéma de l'implémentation de MLACS 122

3.2 Résultat pour le silicium Tersoff à 1500K. a) Comparaison entre les phonons calculés à l'aide de MD-TDEP (bleu), MLACS-TDEP (rouge) et EHCS (vert). b) Poids de chaque configuration pour la simulation MLACS. Les lignes tirées verticales séparent les configurations issues de différentes itérations. c) Nombre effectif de configurations à chaque itération de la simulation MLACS. La ligne horizontale en pointillé représente le nombre de configurations par itération (20). d) Convergence du spectre de phonons en fonction de l'itération pour la simulation MLACS. 125

3.3 Corrélations entre les énergies (à gauche) et les forces (à droite) du vrai potentiel et du MLIP pour le silicium Tersoff à 900K. Les couleurs correspondent aux poids des configurations à la fin de la simulation, et le trait rouge correspond à des corrélations linéaires. Les RMSE sont calculés selon une somme pondérée. 126

3.4 Résultat pour l'alliage AlCu à 600K. a) Comparaison entre les DOS vibrationelles calculées à l'aide d'MD-TDEP (bleu) et MLACS-TDEP (rouge). b) Poids de chaque configuration pour la simulation MLACS. Les lignes tirées verticales séparent les configurations issues de différentes itérations. c) Nombre effectif de configurations à chaque itération de la simulation MLACS. La ligne horizontale en pointillé représente le nombre de configurations par itération (20). d) Convergence du spectre de phonons en fonction de l'itération pour la simulation MLACS. 127

3.5 Corrélations entre les énergies (à gauche) et les forces (à droite) du vrai potentiel et du MLIP pour l'alliage AlCu à 600K. Les couleurs correspondent au poids des configurations à la fin de la simulation. Pour plus de lisibilité, celles-ci ont été normalisées. 127

3.6 Résultat pour l'uranium MEAM à 2500K. a) Comparaison entre le $g(R)$ calculé à l'aide de MD (bleu) et MLACS. b) Poids de chaque configuration pour la simulation MLACS. Les lignes tirées verticales séparent les configurations issues de différentes itérations. c) Nombre effectif de configurations à chaque itération de la simulation MLACS. La ligne horizontale en pointillé représente le nombre de configurations par itération (20). d) Convergence du $g(R)$ en fonction de l'itération pour la simulation MLACS. 128

3.7 Corrélations entre les énergies (à gauche) et les forces (à droite) du vrai potentiel et du MLIP pour l'uranium MEAM à 2500K. Les couleurs correspondent aux poids des configurations à la fin de la simulation. 129

3.8 Résultat pour le silicium à 900K. a) Comparaison entre les phonons calculés à l'aide d'AIMD-TDEP (bleu), MLACS-TDEP (rouge) et EHCS (vert). b) Poids de chaque configuration pour la simulation MLACS. Les lignes tirées verticales séparent les configurations issues de différentes itérations. c) Nombre effectif de configurations à chaque itération de la simulation MLACS. La ligne horizontale en pointillé représente le nombre de configurations par itération (20). d) Convergence du spectre de phonons en fonction de l'itération pour la simulation MLACS. 130

3.9 Corrélations entre les énergies (à gauche) et les forces (à droite) du vrai potentiel et du MLIP pour le silicium à 900K. Les couleurs correspondent au poids des configurations à la fin de la simulation. 131

3.10 Résultat pour le bismuth à 500K. a) Comparaison entre les phonons calculés à l'aide d'AIMD-TDEP (bleu), MLACS-TDEP (rouge) et EHCS (vert). b) Poids de chaque configuration pour la simulation MLACS. c) Nombre effectif de configurations à chaque itération de la simulation MLACS. d) Convergence du spectre de phonons en fonction de l'itération pour la simulation MLACS. 132

3.11 Corrélations entre les énergies (à gauche) et les forces (à droite) du vrai potentiel et du MLIP pour le bismuth à 500K. Les couleurs correspondent aux poids des configurations à la fin de la simulation. 133

3.12 Résultat pour MgO à 300 GPa et 8000K. a) Comparaison entre les phonons calculés à l'aide d'AIMD-TDEP (bleu), MLACS-TDEP (rouge) et EHCS (vert). b) Poids de chaque configuration pour la simulation MLACS. c) Nombre effectif de configurations à chaque itération de la simulation MLACS. d) Convergence du spectre de phonons en fonction de l'itération pour la simulation MLACS. 134

3.13 Corrélations entre les énergies (à gauche) et les forces (à droite) du vrai potentiel et du MLIP pour MgO à 8000K et 300 GPa. Les couleurs correspondent aux poids des configurations à la fin de la simulation. 135

3.14 Résultat pour le zirconium à 1000K. a) Comparaison entre les phonons calculés à l'aide d'AIMD-TDEP (bleu), MLACS-TDEP (rouge) et EHCS (vert). b) Poids de chaque configuration pour la simulation MLACS. c) Nombre effectif de configurations à chaque itération de la simulation MLACS. d) Convergence du spectre de phonons en fonction de l'itération pour la simulation MLACS. 136

3.15 Corrélations entre les énergies (à gauche) et les forces (à droite) du vrai potentiel et du MLIP pour le zirconium à 1000K. Les couleurs correspondent aux poids des configurations à la fin de la simulation. 137

3.16 Résultat pour l'uranium à 1200K. a) Comparaison entre les phonons calculés à l'aide d'AIMD-TDEP (bleu), MLACS-TDEP (rouge) et EHCS (vert). b) Poids de chaque configuration pour la simulation MLACS. c) Nombre effectif de configurations à chaque itération de la simulation MLACS. d) Convergence du spectre de phonons en fonction de l'itération pour la simulation MLACS. 138

3.17 Corrélations entre les énergies (à gauche) et les forces (à droite) du vrai potentiel et du MLIP pour l'uranium à 1200K. Les couleurs correspondent aux poids des configurations à la fin de la simulation. 139

4.1 Structure fluorine des dioxydes d'actinides. Les atomes d'oxygène et d'actinides (U, Pu) sont représentés respectivement par les sphères bleues et rouges. 147

4.2 Illustration de l'application de la théorie du champ cristallin à UO_2 et PuO_2 148

4.3 Spectres de phonons de UO_2 obtenus par Pang *et al* [206] à 300K (en bleu) et 1200K (en rouge). Les ronds correspondent aux résultats expérimentaux, mesurés par diffusion de neutrons, tandis que les traits correspondent aux résultats théoriques, obtenus par l'approximation quasi-harmonique avec une description par GGA+U de la structure électronique. 151

4.4 Spectres de phonons et DOS vibrationelle à 300 K (en haut) et 1200 K (en bas). Les résultats AIMD (MLACS) sont représentés par les traits bleus (rouges). Les ronds bleus (rouges) sont les résultats expérimentaux de Pang *et al* [206] à 300 K (1200 K). 155

4.5 Positions moyennes et distribution des positions d'atomes d'oxygène à 300K. (À gauche) Positions atomiques moyennes projetées sur le plan xy. Les atomes d'uranium (d'oxygène) sont en bleu (rouge). (À droite) Estimation par noyau gaussien de la distribution des positions des atomes d'oxygène. En bleu la projection sur le plan xy de la distribution des positions d'un atome situé sur un plan, en rouge situé sur le plan en dessous (selon l'axe z). Le point vert correspond aux positions idéales de la structure fluorine. a) AIMD : les atomes d'oxygène ne vibrent pas autour des positions idéales de la structure fluorine. b) MLACS : les atomes d'oxygène vibrent autours des positions idéales de la structure fluorine. 157

4.6 Spectres de phonons et DOS vibrationelle à 300 K (en haut) et 1200 K (en bas). Les résultats MLACS-DLM (MLACS AFM) sont représentés par les traits verts (rouges). Les ronds bleus (rouges) sont les résultats expérimentaux de Pang *et al* [206] à 300 K (1200 K). 159

4.7 Distribution de la valeur absolue des moments atomiques locaux pour MLACS-DLM (en vert) et MLACS AFM (en rouge), en magnéton de Bohr μ_B. Les traits tirés verticaux sont les valeurs moyennes de ces moments. À gauche, 300 K, à droite 1200 K. 159

4.8 Spectres de phonons de UO_2 à 300K (en bleu) et 1200K (en rouge) calculés avec MLACS-TDEP au volume de l'état fondamental. Les ronds bleus (rouges) sont les résultats expérimentaux de Pang *et al* [206]. 161

4.9 DOS vibrationelles calculées avec MLACS-TDEP au volume de l'état fondamental et pondérées par les sections efficaces neutroniques. Les traits correspondent aux résultats théoriques et les ronds sont les mesures de diffusion de neutrons [213]. En haut 300K, en bas 1200K. 162

4.10 Spectres de phonons de UO_2 à 1200K calculés avec MLACS-TDEP. Les traits tirés verts sont les résultats obtenus avec le volume de l'état fondamental, tandis que les traits rouges sont les résultats obtenus avec le volume théorique à 1200K. Les ronds rouges sont les résultats expérimentaux de Pang *et al* [206]. 163

4.11 Spectres de phonons de UO_2 à 300K (en bleu) et 1200K (en rouge) calculés avec MLACS-TDEP aux volumes théoriques avec expansion thermique. Les ronds bleus (rouges) sont les résultats expérimentaux de Pang *et al* [206]. . . 164

4.12 DOS vibrationelles calculées avec MLACS-TDEP aux volumes théoriques avec expansion thermique et pondérés par les section efficaces neutroniques. Les traits correspondent aux résultats théoriques et les ronds sont les mesures de diffusion de neutrons [213]. En haut 300K, en bas 1200K. 164

4.13 Conductivitié thermique cumulée pour UO_2 à 300K et 1200K, en $Wm^{-1}K^{-1}$. Ces résultats ont été obtenus en prenant en compte à la fois les effets intrinsèques et extrinsèques. 168

4.14 Spectres de phonons de PuO_2 à 300K (en bleu) et 1200K (en rouge) calculés avec MLACS-TDEP au volume de l'état fondamental. 171

4.15 Spectres de phonons de PuO_2 à 1200K calculés avec MLACS-TDEP. Les traits tirés verts sont les résultats obtenus avec le volume de l'état fondamental, tandis que les traits rouges sont les résultats obtenus avec le volume théorique à 1200K. 172

4.16 Spectres de phonons de PuO_2 à 300K (en bleu) et 1200K (en rouge) calculés avec MLACS-TDEP au volume théorique des températures correspondantes. 173

4.17 Conductivité thermique cumulée de PuO_2 à 300K et 1200K comparée aux résultats de UO_2, en $Wm^{-1}K^{-1}$. 176

Liste des tableaux

2.1 Propriétés élastiques (en GPa) de U-Mo pour plusieurs concentrations. Les valeurs issues de ce travail (en gras) sont calculées en utilisant les moyennes de Hill avec les IFC obtenues par la méthode SIFC-MDTD. 104

3.1 Comparaison des résultats de l'approximation harmonique effective entre MD, EHCS et MLACS pour le silicium Tersoff à 1500K. $\widetilde{\mathcal{F}_0}$ est l'énergie libre du système harmonique effectif, tandis que $\widetilde{\mathcal{F}} = \widetilde{\mathcal{F}_0} + \langle \mathrm{V} - \widetilde{\mathrm{V}}^{\mathrm{harm}} \rangle$. L'entropie $\mathcal{S}$ et les constantes élastiques C_{ij} sont calculées à l'aide du système harmonique effectif. Le nombre de configurations calculées avec le vrai potentiel prend en compte toute les configurations, même celles d'initalisation (MLACS et EHCS) et de thermalisation pour l'AIMD. 125

3.2 Similaire au tableau 3.1 pour la solution solide AlCu à 600K 126

3.3 Energie moyenne et nombre de configurations pour les simulations MD et MLACS. 129

3.4 Similaire au tableau 3.1 pour le silicium à 900K 131

3.5 Similaire au tableau 3.1 pour le bismuth à 500K 133

3.6 Similaire au tableau 3.1 pour MgO à 300 GPa et 8000K. 135

3.7 Similaire au tableau 3.1 pour le zirconium à 1000K. 137

3.8 Similaire au tableau 3.1 pour l'uranium à 1200K. 139

4.1 Comparaison de différents résultats sur l'état fondamental de UO_2 dans la phase fluorine. 149

4.2 Comparaison de différents résultats sur l'état fondamental de PuO_2 dans la phase fluorine. 150

4.3 Paramètre de maille à 300 et 1200K ($a_{300\mathrm{K}}$, $a_{1200\mathrm{K}}$) et expansion thermique à 1200K ($\frac{\Delta a}{a_{300\mathrm{K}}}$ où $\Delta a = a_{1200\mathrm{K}} - a_{300\mathrm{K}}$) de UO_2 tels qu'obtenus dans ce travail, et comparés à d'autres résultats théoriques et expérimentaux. 163

4.4 Constantes élastiques (C_{11}, C_{12}, C_{44}), modules de bulk (B), de cisaillement (E) et de Young (E) de UO_2 obtenus dans ce travail. Les résultats en gras correspondent à nos résultats obtenus en prenant en compte l'expansion thermique théorique. D'autres résultats théoriques et expérimentaux sont listés pour comparaison. 165

4.5 Ratios des modules de bulk (B), de cisaillement et de Young entre 1200K et 300K obtenus pour UO_2. 166

4.6 Conductivités thermiques à 300K et 1200K de UO_2 obtenues dans ce travail. D'autres résultats théoriques et expérimentaux sont listés pour comparaison. 167

4.7 Paramètre de maille à 300 et 1200K (a_{300K}, a_{1200K}) et expansion thermique à 1200K ($\frac{\Delta a}{a_{300K}}$ où $\Delta a = a_{1200K} - a_{300K}$) de PuO_2 tels qu'obtenus dans ce travail, et comparés aux résultats expérimentaux. 172

4.8 Constantes élastiques (C_{11}, C_{12}, C_{44}), module de bulk (B), module de cisaillement (E) et module de Young (E) de UO_2 obtenus dans ce travail. D'autres résultats théoriques et expérimentaux sont listés pour comparaison. 174

4.9 Ratios des modules de bulk (B), de cisaillement et de Young entre 1200K et 300K obtenus pour PuO_2. 174

4.10 Conductivités thermiques à 300K et 1200K de PuO_2 obtenus dans ce travail. D'autres résultats théoriques et expérimentaux sont listés pour comparaison. 175

Références

[1] RTE, "Bilan électrique 2020," (2020).

[2] C. Poinssot, S. Bourg, N. Ouvrier, N. Combernoux, C. Rostaing, M. Vargas-Gonzalez, and J. Bruno, "Assessment of the environmental footprint of nuclear energy systems. comparison between closed and open fuel cycles," J. Energy **69**, 199–211 (2014).

[3] *Nuclear Power Reactors in the World*, Reference Data Series No. 2 (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna, 2020).

[4] W. N. Association, "World nuclear power reactors & uranium requirements," .

[5] XKCD, "Log scale," .

[6] G. Lander, "Charge-density waves in alpha-uranium : A story of endless surprises," J. Magn. Magn. Mater. **29**, 271–281 (1982).

[7] S. S. Hecker, "Plutonium and its alloys from atoms to microstructure," (2000).

[8] M.-T. Suzuki, H. Ikeda, and P. M. Oppeneer, "First-principles theory of magnetic multipoles in condensed matter systems," J. Phys. Soc. Jpn **87**, 041008 (2018).

[9] E. Bauer and J. Thompson, "Plutonium-based heavy-fermion systems," Annu. Rev. Condens. Matter Phys. **6**, 137–153 (2015).

[10] G. H. Lander and R. Caciuffo, "The fifty years it has taken to understand the dynamics of UO2 in its ordered state," J. Phys.: Condensed Matt. **32**, 374001 (2020).

[11] W. Knafo, F. Duc, F. Bourdarot, K. Kuwahara, H. Nojiri, D. Aoki, J. Billette, P. Frings, X. Tonon, E. Lelièvre-Berna, J. Flouquet, and L.-P. Regnault, "Field-induced spin-density wave beyond hidden order in URu2si2," Nat. Commun. **7**, 13075 (2016).

[12] G. Kresse and J. Furthmüller, "Efficient iterative schemes forab initiototal-energy calculations using a plane-wave basis set," Phys. Rev. B **54**, 11169–11186 (1996).

[13] X. Gonze, B. Amadon, G. Antonius, F. Arnardi, L. Baguet, J.-M. Beuken, J. Bieder, F. Bottin, J. Bouchet, E. Bousquet, N. Brouwer, F. Bruneval, G. Brunin, T. Cavignac, J.-B. Charraud, W. Chen, M. Côté, S. Cottenier, J. Denier, G. Geneste, P. Ghosez, M. Giantomassi, Y. Gillet, O. Gingras, D. R. Hamann, G. Hautier, X. He, N. Helbig, N. Holzwarth, Y. Jia, F. Jollet, W. Lafargue-Dit-Hauret, K. Lejaeghere, M. A. L. Marques, A. Martin, C. Martins, H. P. C. Miranda, F. Naccarato, K. Persson, G. Petretto, V. Planes, Y. Pouillon, S. Prokhorenko, F. Ricci, G.-M. Rignanese, A. H. Romero, M. M. Schmitt, M. Torrent, M. J. van Setten, B. V. Troeye, M. J. Verstraete, G. Zérah, and J. W. Zwanziger, "The abinit project : Impact, environment and recent developments," Comput. Phys. Commun. **248**, 107042 (2020).

[14] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch,

"QUANTUM ESPRESSO : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials," J. Phys. Condens. Matter **21**, 395502 (2009).

[15] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G. K. H. Madsen, and L. D. Marks, "Wien2k : An apw+lo program for calculating the properties of solids," J. Chem. Phys. **152**, 074101 (2020).

[16] A. Pribram-Jones, D. A. Gross, and K. Burke, "DFT : A theory full of holes?" Annu. Rev. Phys. Chem. **66**, 283–304 (2015).

[17] X.-D. Wen, R. L. Martin, T. M. Henderson, and G. E. Scuseria, "Density functional theory studies of the electronic structure of solid state actinide oxides," Chem. Rev. **113**, 1063–1096 (2012).

[18] B. Monserrat, "Electron–phonon coupling from finite differences," J. Phys.: Condens. Matter **30**, 083001 (2018).

[19] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur quantentheorie der molekeln," Annalen der Physik **389**, 457–484 (1927), Traduction en anglais.

[20] F. Giustino, *Materials modelling using density functional theory : properties and predictions* (Oxford University Press, 2014).

[21] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," Phys. Rev. **136**, B864–B871 (1964).

[22] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," Phys. Rev. **140**, A1133–A1138 (1965).

[23] P. A. M. Dirac, "Note on exchange phenomena in the thomas atom," Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society **26**, 376–385 (1930).

[24] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," Phys. Rev. Lett. **45**, 566–569 (1980).

[25] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," Phys. Rev. Lett. **77**, 3865–3868 (1996).

[26] R. M. Martin and R. M. Martin, *Electronic structure : basic theory and practical methods* (Cambridge university press, 2004).

[27] P. E. Blöchl, "Projector augmented-wave method," Phys. Rev. B **50**, 17953–17979 (1994).

[28] J. L. Bao, L. Gagliardi, and D. G. Truhlar, "Self-interaction error in density functional theory : An appraisal," The Journal of Physical Chemistry Letters **9**, 2353–2358 (2018).

[29] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, J. Sun, N. K. Nepal, and A. D. Kaplan, "Interpretations of ground-state symmetry breaking and strong correlation in wavefunction and density functional theories," Proceedings of the National Academy of Sciences **118**, 2017850118 (2021).

[30] A. D. Becke, "A new mixing of hartree–fock and local density-functional theories," J. Chem. Phys. **98**, 1372–1377 (1993).

[31] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, "Band theory and mott insulators : HubbardUinstead of StonerI," Phys. Rev. B **44**, 943–954 (1991).

[32] J. Hubbard, "Electron correlations in narrow energy bands," Proc. R. Soc. A **276**, 238 (1963).

[33] A. Georges, "Strongly correlated electron materials : Dynamical mean-field theory and electronic structure," in *AIP Conference Proceedings* (AIP, 2004).

[34] E. Pavarini, "Solving the strong-correlation problem in materials," Riv. Nuovo Cim. (2021), 10.1007/s40766-021-00025-8.

[35] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen, "Density-functional theory and strong interactions : Orbital ordering in mott-hubbard insulators," Physical Review B **52**, R5467–R5470 (1995).

[36] G. Jomard, B. Amadon, F. Bottin, and M. Torrent, "Structural, thermodynamic, and electronic properties of plutonium oxides from first principles," Phys. Rev. B **78**, 075125 (2008).

[37] B. Dorado, B. Amadon, M. Freyss, and M. Bertolus, "DFT+ucalculations of the ground state and metastable states of uranium dioxide," Phys. Rev. B **79**, 235125 (2009).

[38] B. Dorado, G. Jomard, M. Freyss, and M. Bertolus, "Stability of oxygen point defects inUO2by first-principlesDFT+ucalculations : Occupation matrix control and jahn-teller distortion," Phys. Rev. B **82**, 035114 (2010).

[39] B. Dorado, M. Freyss, B. Amadon, M. Bertolus, G. Jomard, and P. Garcia, "Advances in first-principles modelling of point defects in UO2 : f electron correlations and the issue of local energy minima," J. Phys.: Condens. Matter **25**, 333201 (2013).

[40] B. J. Alder and T. E. Wainwright, "Phase transition for a hard sphere system," J. Chem. Phys. **27**, 1208–1209 (1957).

[41] B. J. Alder and T. E. Wainwright, "Studies in molecular dynamics. i. general method," J. Chem. Phys. **31**, 459–466 (1959).

[42] L. Verlet, "Computer "experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules," Phys. Rev. **159**, 98–103 (1967).

[43] T. Lelièvre, M. Rousset, and G. Stoltz, *Free Energy Computations* (IMPERIAL COLLEGE PRESS, 2010).

[44] R. W. Zwanzig, "High-temperature equation of state by a perturbation method. i. nonpolar gases," J. Chem. Phys. **22**, 1420–1426 (1954).

[45] M. R. Shirts and J. D. Chodera, "Statistically optimal analysis of samples from multiple equilibrium states," J. Chem. Phys. **129**, 124105 (2008).

[46] M. R. Shirts, "Reweighting from the mixture distribution as a better way to describe the multistate bennett acceptance ratio," (2017), arXiv:1704.00891 [cond-mat.stat-mech] .

[47] A. Zunger, S.-H. Wei, L. G. Ferreira, and J. E. Bernard, "Special quasirandom structures," Phys. Rev. Lett. **65**, 353–356 (1990).

[48] A. van de Walle, P. Tiwary, M. de Jong, D. Olmsted, M. Asta, A. Dick, D. Shin, Y. Wang, L.-Q. Chen, and Z.-K. Liu, "Efficient stochastic generation of special quasirandom structures," Calphad **42**, 13–18 (2013).

[49] M. S. Daw and M. I. Baskes, "Embedded-atom method : Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals," Phys. Rev. B **29**, 6443–6453 (1984).

[50] M. I. Baskes, "Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities," Phys. Rev. B **46**, 2727–2742 (1992).

[51] J. Tersoff, "New empirical approach for the structure and energy of covalent systems," Phys. Rev. B **37**, 6991–7000 (1988).

[52] M. W. Finnis and J. E. Sinclair, "A simple empirical n-body potential for transition metals," Philos. Mag. A **50**, 45–55 (1984).

[53] A. Takahashi, A. Seko, and I. Tanaka, "Conceptual and practical bases for the high accuracy of machine learning interatomic potentials : Application to elemental titanium," Physical Review Materials **1**, 063801 (2017).

[54] H. Yanxon, D. Zagaceta, B. Tang, D. S. Matteson, and Q. Zhu, "PyXtal_FF : a python library for automated force field generation," Machine Learning: Science and Technology **2**, 027001 (2021).

[55] A. Thompson, L. Swiler, C. Trott, S. Foiles, and G. Tucker, "Spectral neighbor analysis method for automated generation of quantum-accurate interatomic potentials," J. Comput. Phys. **285**, 316–330 (2015).

[56] J. Behler and M. Parrinello, "Generalized neural-network representation of high-dimensional potential-energy surfaces," Phys. Rev. Lett. **98**, 146401 (2007).

[57] A. P. Bartók, R. Kondor, and G. Csányi, "On representing chemical environments," Phys. Rev. B **87**, 184115 (2013).

[58] A. V. Shapeev, "Moment tensor potentials : A class of systematically improvable interatomic potentials," Multiscale Modeling & Simulation **14**, 1153–1173 (2016).

[59] Y. Zhang, C. Hu, and B. Jiang, "Embedded atom neural network potentials : Efficient and accurate machine learning with a physically inspired representation," J. Phys. Chem. Lett. **10**, 4962–4967 (2019).

[60] M. A. Wood and A. P. Thompson, "Extending the accuracy of the SNAP interatomic potential form," J. Chem. Phys. **148**, 241721 (2018).

[61] A. P. Bartók, M. C. Payne, R. Kondor, and G. Csányi, "Gaussian approximation potentials : The accuracy of quantum mechanics, without the electrons," Phys. Rev. Lett. **104** (2010), 10.1103/physrevlett.104.136403.

[62] Y. Zuo, C. Chen, X. Li, Z. Deng, Y. Chen, J. Behler, G. Csányi, A. V. Shapeev, A. P. Thompson, M. A. Wood, and S. P. Ong, "Performance and cost assessment of machine learning interatomic potentials," J. Phys. Chem. A **124**, 731–745 (2020).

[63] R. Jinnouchi, F. Karsai, and G. Kresse, "On-the-fly machine learning force field generation : Application to melting points," Phys. Rev. B **100**, 014105 (2019).

[64] E. V. Podryabinkin and A. V. Shapeev, "Active learning of linearly parametrized interatomic potentials," Comput. Mater. Sci. **140**, 171–180 (2017).

[65] Z. Li, J. R. Kermode, and A. D. Vita, "Molecular dynamics with on-the-fly machine learning of quantum-mechanical forces," Phys. Rev. Lett. **114**, 096405 (2015).

[66] X. Gonze and C. Lee, "Dynamical matrices, born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory," Phys. Rev. B **55**, 10355–10368 (1997).

[67] A. Togo and I. Tanaka, "First principles phonon calculations in materials science," Scr. Mater. **108**, 1–5 (2015).

[68] P. B. Allen, "Anharmonic phonon quasiparticle theory of zero-point and thermal shifts in insulators : Heat capacity, bulk modulus, and thermal expansion," Phys. Rev. B **92**, 064106 (2015).

[69] P. B. Allen, "Theory of thermal expansion : Quasi-harmonic approximation and corrections from quasi-particle renormalization," Mod. Phys. Lett. B **34**, 2050025 (2019).

[70] F. Bottin, J. Bieder, and J. Bouchet, "a-TDEP : Temperature dependent effective potential for abinit – lattice dynamic properties including anharmonicity," Comput. Phys. Commun. **254**, 107301 (2020).

[71] A. A. Maradudin and A. E. Fein, "Scattering of neutrons by an anharmonic crystal," Phys. Rev. **128**, 2589–2608 (1962).

[72] T. Sun, X. Shen, and P. B. Allen, "Phonon quasiparticles and anharmonic perturbation theory tested by molecular dynamics on a model system," Phys. Rev. B **82**, 224304 (2010).

[73] A. Togo, L. Chaput, and I. Tanaka, "Distributions of phonon lifetimes in brillouin zones," Phys. Rev. B **91**, 094306 (2015).

[74] B. Fultz, "Vibrational thermodynamics of materials," Progr. Mater. Sci. **55**, 247–352 (2010).

[75] A. J. H. McGaughey, A. Jain, and H.-Y. Kim, "Phonon properties and thermal conductivity from first principles, lattice dynamics, and the boltzmann transport equation," J. Appl. Phys. **125**, 011101 (2019).

[76] D. Hooton, "LI. a new treatment of anharmonicity in lattice thermodynamics : I," The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science **46**, 422–432 (1955).

[77] N. Boccara and G. Sarma, "Théorie microscopique des transitions s'accompagnant d' une modification de la structure cristalline," **1**, 219–228 (1965).

[78] M. L. Klein and G. K. Horton, "The rise of self-consistent phonon theory," J. Low Temp. Phys. **9**, 151–166 (1972).

[79] T. R. Koehler, "Theory of the self-consistent harmonic approximation with application to solid neon," Phys. Rev. Lett. **17**, 89–91 (1966).

[80] N. R. Werthamer, "Self-consistent phonon formulation of anharmonic lattice dynamics," Phys. Rev. B **1**, 572–581 (1970).

[81] K. Esfarjani and Y. Liang, "Thermodynamics of anharmonic lattices from first principles," in *Nanoscale Energy Transport* (IOP Publishing, 2020) pp. 7–1–7–35.

[82] L. Monacelli, R. Bianco, M. Cherubini, M. Calandra, I. Errea, and F. Mauri, "The stochastic self-consistent harmonic approximation : calculating vibrational properties of materials with full quantum and anharmonic effects," J. Phys. Condens. Matter **33**, 363001 (2021).

[83] V. Samathiyakanit and H. R. Glyde, "Path integral theory of anharmonic crystals," J. Phys. C: Solid State Phys. **6**, 1166–1180 (1973).

[84] T. Tadano and S. Tsuneyuki, "Self-consistent phonon calculations of lattice dynamical properties in cubicSr-TiO3with first-principles anharmonic force constants," Phys. Rev. B **92**, 054301 (2015).

[85] T. Tadano and S. Tsuneyuki, "First-principles lattice dynamics method for strongly anharmonic crystals," J. Phys. Soc. of Jpn **87**, 041015 (2018).

[86] P. Souvatzis, O. Eriksson, M. I. Katsnelson, and S. P. Rudin, "Entropy driven stabilization of energetically unstable crystal structures explained from first principles theory," Phys. Rev. Lett. **100**, 095901 (2008).

[87] P. Souvatzis, O. Eriksson, M. Katsnelson, and S. Rudin, "The self-consistent ab initio lattice dynamical method," Comput. Mater. Sci. **44**, 888–894 (2009).

[88] H. Horner, "Lattice dynamics of quantum crystals," Zeitschrift Physik **205**, 72–89 (1967).

[89] I. Georgescu and V. A. Mandelshtam, "Self-consistent phonons revisited. i. the role of thermal versus quantum fluctuations on structural transitions in large lennard-jones clusters," J. Chem. Phys. **137**, 144106 (2012).

[90] N. K. Ravichandran and D. Broido, "Unified first-principles theory of thermal properties of insulators," Phys. Rev. B **98**, 085205 (2018).

[91] R. Bianco, I. Errea, L. Paulatto, M. Calandra, and F. Mauri, "Second-order structural phase transitions, free energy curvature, and temperature-dependent anharmonic phonons in the self-consistent harmonic approximation : Theory and stochastic implementation," Phys. Rev. B **96**, 014111 (2017).

[92] L. Monacelli, I. Errea, M. Calandra, and F. Mauri, "Pressure and stress tensor of complex anharmonic crystals within the stochastic self-consistent harmonic approximation," Phys. Rev. B **98**, 024106 (2018).

[93] N. Shulumba, O. Hellman, and A. J. Minnich, "Intrinsic localized mode and low thermal conductivity of PbSe," Phys. Rev. B **95**, 014302 (2017).

[94] N. Shulumba, O. Hellman, and A. J. Minnich, "Lattice thermal conductivity of polyethylene molecular crystals from first-principles including nuclear quantum effects," Phys. Rev. Lett. **119**, 185901 (2017).

[95] D. S. Kim, O. Hellman, J. Herriman, H. L. Smith, J. Y. Y. Lin, N. Shulumba, J. L. Niedziela, C. W. Li, D. L. Abernathy, and B. Fultz, "Nuclear quantum effect with pure anharmonicity and the anomalous thermal expansion of silicon," Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **115**, 1992–1997 (2018).

[96] D. West and S. K. Estreicher, "First-principles calculations of vibrational lifetimes and decay channels : Hydrogen-related modes in si," Phys. Rev. Lett. **96**, 115504 (2006).

[97] O. Hellman, I. A. Abrikosov, and S. I. Simak, "Lattice dynamics of anharmonic solids from first principles," Phys. Rev. B **84**, 180301 (2011).

[98] O. Hellman, P. Steneteg, I. A. Abrikosov, and S. I. Simak, "Temperature dependent effective potential method for accurate free energy calculations of solids," Phys. Rev. B **87**, 104111 (2013).

[99] V. Goldman, G. Horton, and M. Klein, "An improved self-consistent phonon approximation," Phys. Rev. Lett. **21**, 1527–1529 (1968).

[100] P. Choquard, *The Anharmonic Crystal* (W.A. Benjamin, Inc, 1967).

[101] O. Hellman and I. A. Abrikosov, "Temperature-dependent effective third-order interatomic force constants from first principles," Phys. Rev. B **88**, 144301 (2013).

[102] N. Shulumba, O. Hellman, L. Rogström, Z. Raza, F. Tasnádi, I. A. Abrikosov, and M. Odén, "Temperature-

dependent elastic properties of ti1-xAlxN alloys," Appl. Phys. Lett. **107**, 231901 (2015).

[103] Y. Ikeda, A. Carreras, A. Seko, A. Togo, and I. Tanaka, "Mode decomposition based on crystallographic symmetry in the band-unfolding method," Phys. Rev. B **95**, 024305 (2017).

[104] N. Shulumba, O. Hellman, Z. Raza, B. Alling, J. Barrirero, F. Mücklich, I. A. Abrikosov, and M. Odén, "Lattice vibrations change the solid solubility of an alloy at high temperatures," Phys. Rev. Lett. **117**, 205502 (2016).

[105] F. Eriksson, E. Fransson, and P. Erhart, "The hiphive package for the extraction of high-order force constants by machine learning," Adv. Theory Simul. **2**, 1800184 (2019).

[106] L. Monacelli and F. Mauri, "Time-dependent self-consistent harmonic approximation : Anharmonic nuclear quantum dynamics and time correlation functions," Phys. Rev. B **103**, 104305 (2021).

[107] L. T. Kong, "Phonon dispersion measured directly from molecular dynamics simulations," Comput. Phys. Commun. **182**, 2201–2207 (2011).

[108] S. G. Moustafa, A. J. Schultz, and D. A. Kofke, "Very fast averaging of thermal properties of crystals by molecular simulation," Phys. Rev. E **92**, 043303 (2015).

[109] F. Knoop, T. A. R. Purcell, M. Scheffler, and C. Carbogno, "Anharmonicity measure for materials," Phys. Rev. Materials **4**, 083809 (2020).

[110] L. Monacelli, I. Errea, M. Calandra, and F. Mauri, "Black metal hydrogen above 360 GPa driven by proton quantum fluctuations," Nat. Phys. **17**, 63–67 (2020).

[111] R. P. Feynman and A. R. Hibbs, *Quantum mechanics and path integrals*, International series in pure and applied physics (McGraw-Hill, New York, NY, 1965).

[112] D. M. Ceperley, "Path integrals in the theory of condensed helium," Rev. Mod. Phys. **67**, 279–355 (1995).

[113] A. Witt, S. D. Ivanov, M. Shiga, H. Forbert, and D. Marx, "On the applicability of centroid and ring polymer path integral molecular dynamics for vibrational spectroscopy," J. Chem. Phys. **130**, 194510 (2009).

[114] I. R. Craig and D. E. Manolopoulos, "Quantum statistics and classical mechanics : Real time correlation functions from ring polymer molecular dynamics," J. Chem. Phys. **121**, 3368–3373 (2004).

[115] M. Rossi, M. Ceriotti, and D. E. Manolopoulos, "How to remove the spurious resonances from ring polymer molecular dynamics," J. Chem. Phys. **140**, 234116 (2014).

[116] T. Morresi, L. Paulatto, R. Vuilleumier, and M. Casula, "Probing anharmonic phonons by quantum correlators : A path integral approach," J. Chem. Phys **154**, 224108 (2021).

[117] S. Jang and G. A. Voth, "Path integral centroid variables and the formulation of their exact real time dynamics," J. Chem. Phys. **111**, 2357–2370 (1999).

[118] T. D. Hone, P. J. Rossky, and G. A. Voth, "A comparative study of imaginary time path integral based methods for quantum dynamics," J. Chem. Phys. **124**, 154103 (2006).

[119] B. J. Braams and D. E. Manolopoulos, "On the short-time limit of ring polymer molecular dynamics," J. Chem. Phys. **125**, 124105 (2006).

[120] J. Cao and G. A. Voth, "The formulation of quantum statistical mechanics based on the feynman path centroid density. i. equilibrium properties," J. Chem. Phys. **100**, 5093–5105 (1994).

[121] J. Cao and G. A. Voth, "The formulation of quantum statistical mechanics based on the feynman path centroid density. II. dynamical properties," J. Chem. Phys. **100**, 5106–5117 (1994).

[122] J. Cao and G. A. Voth, "The formulation of quantum statistical mechanics based on the feynman path centroid density. III. phase space formalism and analysis of centroid molecular dynamics," J. Chem. Phys. **101**, 6157–6167 (1994).

[123] R. Ramírez and C. P. Herrero, "Anharmonic phonon energies in rare-gas solids derived by path-integral simulations," Phys. Rev. B **72**, 024303 (2005).

[124] R. Ramírez and C. P. Herrero, "Phonon dispersion in two-dimensional solids from atomic probability distributions," J. Chem. Phys. **151**, 224107 (2019).

[125] G. Meissner, "Dispersive anharmonic effects in the lattice dynamics of quantum crystals with hard-core potentials," Phys. Rev. Lett. **21**, 435–437 (1968).

[126] G. Meissner, "Self-consistent renormalized phonons in metallic and nonmetallic solids," Z. Physik **247**, 203–215 (1971).

[127] J. Rest, Y. S. Kim, M. K. Meyer, and S. L. Hayes, *U-Mo Fuels Handbook*, Tech. Rep. (Argonne National Laboratory, 2006).

[128] D. A. Young, *Phase diagrams of the elements* (Univ of California Press, 1991).

[129] V. V. Kalashnikov, V. V. Titova, G. I. Sergeev, and A. G. Samoilov, "Uranium-molybdenum alloys in reactor construction," At. Energy **5**, 1315–1325 (1959).

[130] G. Hofman, L. Walters, and T. Bauer, "Metallic fast reactor fuels," Prog. Nucl. Energy **31**, 83–110 (1997).

[131] Y. Choong-Shik, C. Hyunchae, and S. Per, "Phase diagram of uranium at high pressures and temperatures," Phys. Rev. B **57**, 10359–10362 (1998).

[132] V. Sinha, P. Hegde, G. Prasad, G. Dey, and H. Kamath, "Phase transformation of metastable cubic γ-phase in u-mo alloys," J. Alloy Compd. **506**, 253–262 (2010).

[133] V. Sinha, P. Hegde, G. Prasad, G. Dey, and H. Kamath, "Effect of molybdenum addition on metastability of cubic γ-uranium," J. Alloy Compd. **491**, 753–760 (2010).

[134] H. L. Yakel, "Crystal structures of transition phases formed in u/16.60 at% nb/5.64 at% zr alloys," J. Nucl. Mater. **33**, 286–295 (1969).

[135] A. Landa, P. Söderlind, and P. Turchi, "Density-functional study of U-Mo and U-Zr alloys," J. Nuc. Mat. **414**, 132–137 (2011).

[136] J. Faulkner, "The modern theory of alloys," Prog. Mater. Sci. **27**, 1–187 (1982).

[137] L. Vitos, I. A. Abrikosov, and B. Johansson, "Anisotropic lattice distortions in random alloys from first-principles theory," Phys. Rev. Lett. **87**, 156401 (2001).

[138] L. Vitos, "Total-energy method based on the exact muffin-tin orbitals theory," Phys. Rev. B **64**, 014107 (2001).

[139] H. Dreyssé, ed., *Electronic Structure and Physical Properies of Solids : The Uses of the LMTO Method* (Springer Berlin Heidelberg, 2000).

[140] P. R. Alonso and G. H. Rubiolo, "The role of multisite interactions in the formation energy of bcc γ(U, Mo) disordered phase," Model. Simul. Mater. Sci. Eng. **15**, 263–273 (2007).

[141] J. Sanchez, F. Ducastelle, and D. Gratias, "Generalized cluster description of multicomponent systems," Phys. A: Stat. Mech. Appl. **128**, 334–350 (1984).

[142] A. van de Walle, M. Asta, and G. Ceder, "The alloy theoretic automated toolkit : A user guide," Calphad **26**, 539–553 (2002).

[143] K. Schwarz and P. Blaha, "Solid state calculations using WIEN2k," Comput. Mater. Sci. **28**, 259–273 (2003).

[144] B. M. Powell, P. Martel, and A. D. B. Woods, "Lattice dynamics of niobium-molybdenum alloys," Phys. Rev. **171**, 727–736 (1968).

[145] J. Zarestky, C. Stassis, B. N. Harmon, K. M. Ho, and C. L. Fu, "Temperature dependence of the vibrational modes of molybdenum," Phys. Rev. B **28**, 697–701 (1983).

[146] K. M. Ho, C. L. Fu, and B. N. Harmon, "Microscopic analysis of interatomic forces in transition metals with lattice distortions," Phys. Rev. B **28**, 6687–6694 (1983).

[147] K. M. Ho, C. L. Fu, and B. N. Harmon, "Vibrational frequencies via total-energy calculations. applications to transition metals," Phys. Rev. B **29**, 1575–1587 (1984).

[148] U. Köhler and C. Herzig, "On the correlation between self-diffusion and the low-frequency la 2/3<111> phonon mode in b.c.c. metals," Philo. Mag. A **58**, 769–786 (1988).

[149] D. L. Farber, M. Krisch, D. Antonangeli, A. Beraud, J. Badro, F. Occelli, and D. Orlikowski, "Lattice dynamics of molybdenum at high pressure," Phys. Rev. Lett. **96**, 115502 (2006).

[150] C. M. Varma and W. Weber, "Phonon dispersion in transition metals," Phys. Rev. B **19**, 6142–6154 (1979).

[151] C. L. Fu, K. M. Ho, B. N. Harmon, and S. H. Liu, "Renormalization of the H-point phonon anomaly in molybdenum," Phys. Rev. B **28**, 2957–2961 (1983).

[152] Z.-Y. Zeng, C.-E. Hu, L.-C. Cai, X.-R. Chen, and F.-Q. Jing, "Lattice dynamics and thermodynamics of molybdenum from first-principles calculations," J. Phys. Chem. B **114**, 298–310 (2010).

[153] O. Krasilnikov, M. Belov, A. Lugovskoy, I. Mosyagin, and Y. Vekilov, "Elastic properties, lattice dynamics and structural transitions in molybdenum at high pressures," Comp. Phys. Comm. **81**, 313–318 (2014).

[154] Y. Lysogorskiy, T. Hammerschmidt, J. Janssen, J. Neugebauer, and R. Drautz, "Transferability of interatomic potentials for molybdenum and silicon," Model. Simul. Mater. Sci. Eng. **27**, 025007 (2019).

[155] C. Cazorla, M. J. Gillan, S. Taioli, and D. Alfè, "Ab initio melting curve of molybdenum by the phase coexistence method," J. Chem. Phys. **126**, 194502 (2007).

[156] P. Söderlind, B. Grabowski, L. Yang, A. Landa, T. Björkman, P. Souvatzis, and O. Eriksson, "High-temperature phonon stabilization of γ-uranium from relativistic first-principles

theory," Phys. Rev. B **85**, 060301 (2012).

[157] J. Bouchet and F. Bottin, "High-temperature and high-pressure phase transitions in uranium," Phys. Rev. B **95**, 054113 (2017).

[158] M. E. Manley, B. Fultz, R. J. McQueeney, C. M. Brown, W. L. Hults, J. L. Smith, D. J. Thoma, R. Osborn, and J. L. Robertson, "Large harmonic softening of the phonon density of states of uranium," Phys. Rev. Lett. **86**, 3076–3079 (2001).

[159] Z. E. Brubaker, S. Ran, A. H. Said, M. E. Manley, P. Söderlind, D. Rosas, Y. Idell, R. J. Zieve, N. P. Butch, and J. R. Jeffries, "Phonon dispersion of mo-stabilized γ-u measured using inelastic x-ray scattering," Phys. Rev. B **100**, 094311 (2019).

[160] N. Holzwarth, A. Tackett, and G. Matthews, "A projector augmented wave (PAW) code for electronic structure calculations, part i : atompaw for generating atom-centered functions," Comput. Phys. Commun. **135**, 329–347 (2001).

[161] M. Torrent, F. Jollet, F. Bottin, G. Zérah, and X. Gonze, "Implementation of the projector augmented-wave method in the ABINIT code : Application to the study of iron under pressure," Comput. Mater. Sci. **42**, 337–351 (2008).

[162] D. Chaney, A. Castellano, A. Bosak, J. Bouchet, F. Bottin, B. Dorado, L. Paolasini, S. Rennie, C. Bell, R. Springell, and G. H. Lander, "Tuneable correlated disorder in alloys," Phys. Rev. Materials. **5**, 035004 (2021).

[163] W. Xie, W. Xiong, C. A. Marianetti, and D. Morgan, "Correlation and relativistic effects in U metal and U-Zr alloy : Validation of ab initio approaches," Phys. Rev. B **88**, 235128 (2013).

[164] A. E. Dwight, "The uranium-molybdenum equilibrium diagram below 900 c," J. Nucl. Mater. **2**, 81–87 (1960).

[165] *Material Properties of Unirradiated Uranium–Molybdenum (U–Mo) Fuel for Research Reactors*, Tech. Rep. 1923 (Vienna, 2020).

[166] F. Körmann, Y. Ikeda, B. Grabowski, and M. H. F. Sluiter, "Phonon broadening in high entropy alloys," npj Comput. Mater. **3**, 36 (2017).

[167] A. Manzoor, S. Pandey, D. Chakraborty, S. R. Phillpot, and D. S. Aidhy, "Entropy contributions to phase stability in binary random solid solutions," npj Computational Materials **4**, 47 (2018).

[168] P. Söderlind, A. Landa, and P. E. A. Turchi, "Comment on "correlation and relativistic effects in u metal and u-zr alloy : Validation of ab initio approaches"," Phys. Rev. B **90**, 157101 (2014).

[169] J. M. Dickinson and P. E. Armstrong, "Temperature dependence of the elastic constants of molybdenum," J. Appl. Phys. **38**, 602–606 (1967).

[170] M. Waldron, R. Burnett, and S. Pugh, "The mechanical properties of uranium-molybdenum alloys," (1958).

[171] I. Schnell, M. D. Jones, S. P. Rudin, and R. C. Albers, "Tight-binding calculations of the elastic constants and phonons of hcp-Zr : Complications due to anisotropic stress and long-range forces," Phys. Rev. B **74**, 054104 (2006).

[172] A. Castellano, F. Bottin, B. Dorado, and J. Bouchet, "Thermodynamic stabilization of γ-u-mo alloys : Effect of mo content and temperature," Phys. Rev. B **101**, 184111 (2020).

[173] S. Starikov, L. Kolotova, A. Kuksin, D. Smirnova, and V. Tseplyaev, "Atomistic simulation of cubic and tetragonal phases of u-mo alloy : Structure and thermodynamic properties," J. Nucl. Mater. **499**, 451–463 (2018).

[174] A. van de Walle and G. Ceder, "The effect of lattice vibrations on substitutional alloy thermodynamics," Rev. Mod. Phys. **74**, 11–45 (2002).

[175] J. Behler, "Atom-centered symmetry functions for constructing high-dimensional neural network potentials," J. Chem. Phys. **134**, 074106 (2011).

[176] M. Gastegger, L. Schwiedrzik, M. Bittermann, F. Berzsenyi, and P. Marquetand, "wACSF—weighted atom-centered symmetry functions as descriptors in machine learning potentials," J. Chem. Phys. **148**, 241709 (2018).

[177] Y. Yang, R. Martin, and H. Bondell, "Variational approximations using fisher divergence," (2019), arXiv:1905.05284 [stat.ML] .

[178] A. H. Larsen, J. J. Mortensen, J. Blomqvist, I. E. Castelli, R. Christensen, M. Dułak, J. Friis, M. N. Groves, B. Hammer, C. Hargus, E. D. Hermes, P. C. Jennings, P. B. Jensen, J. Kermode, J. R. Kitchin, E. L. Kolsbjerg, J. Kubal, K. Kaasbjerg, S. Lysgaard, J. B. Maronsson, T. Maxson, T. Olsen, L. Pastewka, A. Peterson, C. Rostgaard, J. Schiøtz, O. Schütt, M. Strange, K. S. Thygesen, T. Vegge, L. Vilhelmsen, M. Walter, Z. Zeng, and K. W. Jacobsen, "The atomic simulation environment—a python library for working with atoms," J. Phys.: Condens. Matter **29**, 273002 (2017).

[179] M. A. Cusentino, M. A. Wood, and A. P. Thompson, "Explicit multielement extension of the spectral neighbor analysis potential for chemically complex systems," J. Phys. Chem. A **124**, 5456–5464 (2020).

[180] S. Plimpton, "Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics," J. Comput. Phys. **117**, 1–19 (1995).

[181] J. Tidholm, O. Hellman, N. Shulumba, S. I. Simak, F. Tasnádi, and I. A. Abrikosov, "Temperature dependence of the kohn anomaly in bcc nb from first-principles self-consistent phonon calculations," Phys. Rev. B **101**, 115119 (2020).

[182] D. S. Kim, O. Hellman, N. Shulumba, C. N. Saunders, J. Y. Y. Lin, H. L. Smith, J. E. Herriman, J. L. Niedziela, D. L. Abernathy, C. W. Li, and B. Fultz, "Temperature-dependent phonon lifetimes and thermal conductivity of silicon by inelastic neutron scattering and ab initio calculations," Phys. Rev. B **102**, 174311 (2020).

[183] K. A. Terrani, D. Wang, L. J. Ott, and R. O. Montgomery, "The effect of fuel thermal conductivity on the behavior of LWR cores during loss-of-coolant accidents," J. Nucl. Mat. **448**, 512–519 (2014).

[184] H.-G. Kim, J.-H. Yang, W.-J. Kim, and Y.-H. Koo, "Development status of accident-tolerant fuel for light water reactors in korea," Nucl. Eng. Technol. **48**, 1–15 (2016).

[185] R. Caciuffo, G. Amoretti, P. Santini, G. H. Lander, J. Kulda, and P. de V. Du Plessis, "Magnetic excitations and dynamical jahn-teller distortions inUO2," Phys. Rev. B **59**, 13892–13900 (1999).

[186] D. Ippolito, L. Martinelli, and G. Bevilacqua, "Dynamical jahn-teller effect onUO2," Phys. Rev. B **71**, 064419 (2005).

[187] F. Gendron and J. Autschbach, "Puzzling lack of temperature dependence of the PuO2 magnetic susceptibility explained according to ab initio wave function calculations," J. Phys. Chem. Lett. **8**, 673–678 (2017).

[188] J. Schoenes, "Optical properties and electronic structure of UO2," J. Appl. Phys. **49**, 1463–1465 (1978).

[189] T. M. McCleskey, E. Bauer, Q. Jia, A. K. Burrell, B. L. Scott, S. D. Conradson, A. Mueller, L. Roy, X. Wen, G. E. Scuseria, and R. L. Martin, "Optical band gap of NpO2and PuO2from optical absorbance of epitaxial films," J. Appl. Phys. **113**, 013515 (2013).

[190] J. Muscat, A. Wander, and N. Harrison, "On the prediction of band gaps from hybrid functional theory," Chem. Phys. Lett. **342**, 397–401 (2001).

[191] G. Kotliar, S. Y. Savrasov, K. Haule, V. S. Oudovenko, O. Parcollet, and C. A. Marianetti, "Electronic structure calculations with dynamical mean-field theory," Rev. Mod. Phys. **78**, 865–951 (2006).

[192] J. Pegg, X. Aparicio-Anglès, M. Storr, and N. de Leeuw, "Dft+u study of the structures and properties of the actinide dioxides," J. Nucl. Mat. **492**, 269–278 (2017).

[193] H. Shi, M. Chu, and P. Zhang, "Optical properties of uo_2 and puo_2," J. Nucl. Mat. **400**, 151–156 (2010).

[194] I. D. Prodan, G. E. Scuseria, and R. L. Martin, "Assessment of metageneralized gradient approximation and screened coulomb hybrid density functionals on bulk actinide oxides," Phys. Rev. B **73**, 045104 (2006).

[195] S. L. Dudarev, P. Liu, D. A. Andersson, C. R. Stanek, T. Ozaki, and C. Franchini, "Parametrization of LSDA+u for noncollinear magnetic configurations : Multipolar magnetism in UO2," Phys. Rev. Materials. **3**, 083802 (2019).

[196] D. Gryaznov, E. Heifets, and D. Sedmidubsky, "Density functional theory calculations on magnetic properties of actinide compounds," Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 12273 (2010).

[197] B. Sun, P. Zhang, and X. Zhao, "First-principles local density approximation $+u$ and generalized gradient $+u$ study of plutonium oxides," J. Chem. Phys. **128**, 084705 (2008).

[198] J. T. Pegg, A. E. Shields, M. T. Storr, A. S. Wills, D. O. Scanlon, and N. H. de Leeuw, "Hidden magnetic order in plutonium dioxide nuclear fuel," Phys. Chem. Chem. Phys. **20**, 20943–20951 (2018).

[199] F. Jollet, G. Jomard, B. Amadon, J. P. Crocombette, and D. Torumba, "Hybrid functional for correlated electrons in the projector augmented-wave formalism : Study of multiple minima for actinide oxides," Phys. Rev. B **80**, 235109 (2009).

[200] F. Aryasetiawan, M. Imada, A. Georges, G. Kotliar, S. Biermann, and A. I. Lichtenstein, "Frequency-dependent local interactions and low-energy effective models from electronic structure calculations," Phys. Rev. B **70**, 195104 (2004).

[201] F. Aryasetiawan, K. Karlsson, O. Jepsen, and U. Schönberger, "Calculations of hubbard u from first-principles," Phys. Rev. B **74**, 125106 (2006).

[202] B. Amadon, T. Applencourt, and F. Bruneval, "Screened coulomb interaction calculations : cRPA implementation and applications to dynamical

screening and self-consistency in uranium dioxide and cerium," Phys. Rev. B **89**, 125110 (2014).

[203] J.-B. Morée, R. Outerovitch, and B. Amadon, "First-principles calculation of the coulomb interaction parameters u and j for actinide dioxides," Phys. Rev. B **103**, 045113 (2021).

[204] M. Cococcioni and S. de Gironcoli, "Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in theLDA+umethod," Phys. Rev. B **71**, 035105 (2005).

[205] H. J. Kulik, M. Cococcioni, D. A. Scherlis, and N. Marzari, "Density functional theory in transition-metal chemistry : A self-consistent HubbardUApproach," Phys. Rev. Lett. **97**, 103001 (2006).

[206] J. Pang, W. Buyers, A. Chernatynskiy, M. Lumsden, B. Larson, and S. Phillpot, "Phonon lifetime investagation of anharmonicity and thermal conductivity of uo_2 by neutron scattering and theory," Phys. Rev. Lett. **110**, 157401 (2013).

[207] G. Dolling, R. Cowley, and A. Woods, **43**, 1937 (1965).

[208] S. Rennie, E. L. Bright, J. E. Darnbrough, L. Paolasini, A. Bosak, A. D. Smith, N. Mason, G. H. Lander, and R. Springell, "Study of phonons in irradiated epitaxial thin films of UO2," Phys. Rev. B **97**, 224303 (2018).

[209] M. Sanati, R. C. Albers, T. Lookman, and A. Saxena, "Elastic constants, phonon density of states, and thermal properties of UO2," Phys. Rev. B **84**, 014116 (2011).

[210] Y. Yun, D. Legut, and P. M. Oppeneer, "Phonon spectrum, thermal expansion and heat capacity of UO2 from first-principles," J. Nucl. Mat. **426**, 109–114 (2012).

[211] B.-T. Wang, P. Zhang, R. Lizárraga, I. D. Marco, and O. Eriksson, "Phonon spectrum, thermodynamic properties, and pressure-temperature phase diagram of uranium dioxide," Phys. Rev. B **88**, 104107 (2013).

[212] Q. Yin and S. Y. Savrasov, "Origin of low thermal conductivity in nuclear fuels," Phys. Rev. Lett. **100**, 225504 (2008).

[213] J. W. L. Pang, A. Chernatynskiy, B. C. Larson, W. J. L. Buyers, D. L. Abernathy, K. J. McClellan, and S. R. Phillpot, "Phonon density of states and anharmonicity ofUO2," Phys. Rev. B **89**, 115132 (2014).

[214] M. S. Bryan, J. W. L. Pang, B. C. Larson, A. Chernatynskiy, D. L. Abernathy, K. Gofryk, and M. E. Manley, "Impact of anharmonicity on the vibrational entropy and specific heat of uo_2," Phys. Rev. Materials **3**, 065405 (2019).

[215] M. E. Manley, J. R. Jeffries, A. H. Said, C. A. Marianetti, H. Cynn, B. M. Leu, and M. A. Wall, "Measurement of the phonon density of states of PuO2(+2%ga) : A critical test of theory," Phys. Rev. B **85**, 132301 (2012).

[216] P. Zhang, B.-T. Wang, and X.-G. Zhao, "Ground-state properties and high-pressure behavior of plutonium dioxide : Density functional theory calculations," Phys. Rev. B **82**, 144110 (2010).

[217] O. G. Brandt and C. T. Walker, "Temperature dependence of elastic constants and thermal expansion for UO2," Phys. Rev. Lett. **18**, 11–13 (1967).

[218] O. G. Brandt and C. T. Walker, "Ultrasonic attenuation and elastic constants for uranium dioxide," Phys. Rev. **170**, 528–541 (1968).

[219] I. Abrikosov, A. Ponomareva, P. Steneteg, S. Barannikova, and B. Alling, "Recent progress in simulations of the paramagnetic state of magnetic materials," Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. **20**, 85–106 (2016).

[220] B. Alling, T. Marten, and I. A. Abrikosov, "Effect of magnetic disorder and strong electron correlations on the thermodynamics of CrN," Phys. Rev. B **82**, 184430 (2010).

[221] M. Ångqvist, W. A. Muñoz, J. M. Rahm, E. Fransson, C. Durniak, P. Rozyczko, T. H. Rod, and P. Erhart, "ICET – a python library for constructing and sampling alloy cluster expansions," Adv. Theory Simul. **2**, 1900015 (2019).

[222] Y. Wang, J. J. Wang, W. Y. Wang, Z. G. Mei, S. L. Shang, L. Q. Chen, and Z. K. Liu, "A mixed-space approach to first-principles calculations of phonon frequencies for polar materials," J. Phys. Condens. Matter **22**, 202201 (2010).

[223] F. S. Varley, "Neutron scattering lengths and cross section," Neutron news **3**, 29–37 (1992).

[224] N. Grønbech-Jensen and O. Farago, "Constant pressure and temperature discrete-time langevin molecular dynamics," J. Chem. Phys. **141**, 194108 (2014).

[225] I. Cheik Njifon, *Modélisation des modifications structurales, électroniques et thermodynamiques induites par les défauts ponctuels dans les oxydes mixtes à base d'actinides (U,Pu)O_2*, Ph.D. thesis, Université d'Aix-Marseille (2018).

[226] S. Lemehov, *D6.3 - New correlations of thermal expansion and Young's modulus based on existing literature and new data*, Tech. Rep. (INSPYRE, 2020).

[227] M. T. Hutchings, "High-temperature studies of UO2 and ThO2 using neutron scattering techniques," J. Chem. Soc. **83**, 1083 (1987).

[228] D. Martin, "The thermal expansion of solid UO2 and (u, pu) mixed oxides — a review and recommendations," J. Nucl. Mat. **152**, 94–101 (1988).

[229] J. Klarbring, O. Hellman, I. A. Abrikosov, and S. I. Simak, "Anharmonicity and ultralow thermal conductivity in lead-free halide double perovskites," Phys. Rev. Lett. **125**, 045701 (2020).

[230] Y. Zhu, Y. Xia, Y. Wang, Y. Sheng, J. Yang, C. Fu, A. Li, T. Zhu, J. Luo, C. Wolverton, G. J. Snyder, J. Liu, and W. Zhang, "Violation of the t-1 relationship in the lattice thermal conductivity of mg3sb2 with locally asymmetric vibrations," Res. **2020**, 1–10 (2020).

[231] G. Hyland, "Thermal conductivity of solid UO_2 : Critique and recommendation," J. Nucl. Mat. **113**, 125–132 (1983).

[232] J. White and A. Nelson, "Thermal conductivity of uo_{2+x} and u_4o_{9-y}," J. Nucl. Mat. **443**, 342–350 (2013).

[233] T. Kaloni, N. Onder, J. Pencer, and E. Torres, "DFT+u approach on the electronic and thermal properties of hypostoichiometric UO2," Ann. Nucl. Energy **144**, 107511 (2020).

[234] M. Jin, M. Khafizov, C. Jiang, S. Zhou, C. Marianetti, M. Bryan, M. Manley, and D. Hurley, J. Phys.: Condensed Matt. **33**, 275402 (2021).

[235] L. Medyk, D. Manara, J.-Y. Colle, D. Bouexière, J. Vigier, L. Marchetti, P. Simon, and P. Martin, "Determination of the plutonium content and o/m ratio of (u, pu)o2-x using raman spectroscopy," J. Nucl. Mat. **541**, 152439 (2020).

[236] C. Cozzo, D. Staicu, J. Somers, A. Fernandez, and R. Konings, "Thermal diffusivity and conductivity of thorium–plutonium mixed oxides," J. Nucl. Mat. **416**, 135–141 (2011).

[237] H. Nakamura and M. Machida, "First-principles calculation study on phonon thermal conductivity of thorium and plutonium dioxides : Intrinsic anharmonic phonon-phonon and extrinsic grain-boundary–phonon scattering effects," J. Nucl. Mat. **519**, 45–51 (2019).

[238] S. Fukushima, T. Ohmichi, A. Maeda, and M. Handa, "Thermal conductivity of stoichiometric (pu, nd)o2 and (pu, y)o2 solid solutions," J. Nucl. Mat. **114**, 260–266 (1983).

[239] R. Gibby, "The effect of plutonium content on the thermal conductivity of (u, pu)o2 solid solutions," J. Nucl. Mat. **38**, 163–177 (1971).

[240] J. L. W. V. Jensen, "Sur les fonctions convexes et les inégalités entre les valeurs moyennes," Acta Math. **30**, 175–193 (1906).

[241] A. Decoster, "Variational principles and thermodynamical perturbations," J. Phys. A: Math. Gen. **37**, 9051–9070 (2004).