

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT PHYSIQUE  
N° : Ph/APP/09 /2021



DOMAINE : Sciences de la matière  
FILIERE : Physique  
OPTION : Physique des Appliquées

Mémoire présenté pour l'obtention  
Du diplôme de Master Académique

Par : Bouguerra Bouchrra

Intitulé

**Structure électronique et magnétique des  
hydrures de métaux de transition**

Soutenu le / /2021 devant le jury composé de :

Nom et prénom Enseignant

Ghellab Torkia	Université M. BOUDIAF -M'SILA	Président
CHARIFI Zoulikha	Université M. BOUDIAF -M'SILA	Rapporteur
Bouferrache Karim	Université M. BOUDIAF -M'SILA	Examineur

Année universitaire : 2020/2021

## *Remerciements*



Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux LPCM, Faculté des Sciences, Département de Physique, Université Mohamed Boudiaf de M'sila.

En premier lieu, je remercie **ALLAH** le tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Je remercie vivement mon Encadreur **PR.CHARIFI Zoulikha**

Pour m'avoir dirigé au cours de ce travail.

Je remercie vivement le professeur **Ghellab Torkia** d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de mémoire.

Je suis très reconnaissante au Monsieur **Bouferrache Karim**, d'avoir accepté d'examiner mes travaux de recherche. Mes remerciements s'adressent également à tous les collègues du département de physique de l'université de M'sila.

***Bouguerra Bouchra***

## *Dédicaces*



*Je dédie ce travail*

*À mes parents qui ont toujours été là pour  
moi tout le long de mes études.*

*À mes soeurs: Ahlem et Douaa.*

*À toute la famille Bouguerra.*

*À mes amis.*

*À tous ceux qui ont contribué de loin ou de  
Près à ce travail.*

*Bouguerra Bouchrra*

## *Liste des Figures*

<b>Les Figures</b>	<b>Titres</b>	<b>Pages</b>
<b>Figure I-1</b>	Interdépendance des équations de Kohn- Sham.	13
<b>Figure I-2</b>	Représentation de résolution des équations de Kohn et Sham.	15
<b>Figure II-1</b>	Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle (II).	22
<b>Figure II-2</b>	Les fenêtres d'énergies multiples.	26
<b>Figure II-3</b>	L'organigramme des programmes du code WIEN2K.	30
<b>Figure III-1</b>	Le premier élément du tableau périodique, qui est l'hydrogène, et les informations qu'il transporte.	34
<b>Figure III-2</b>	Principales origines de l'hydrogène produit dans le monde.	37
<b>Figure III-3</b>	Diagramme de phase de l'hydrogène [5]	38
<b>Figure III-4</b>	Modélisation de la chimisorption : 1-molécules d'hydrogène ; 2- atomes d'hydrogène liés aux atomes du métal ; 3-atomes du métal [6].	39
<b>Figure IV-1</b>	Tableau périodique des éléments	45
<b>Figure IV-2-a</b>	La structure cristalline du CoH phase ZnS.	47
<b>Figure IV-2-b</b>	La structure cristalline du CoH phase NaCl.	47
<b>Figure IV-3-a</b>	La variation de l'énergie en fonction du volume du composé CoH dans la phase NaCl calculée par GGA et LDA.	51
<b>Figure IV-3-b</b>	La variation de l'énergie en fonction du volume du composé CoH dans la phase ZnS calculée par GGA et LDA.	51

<b>Figure IV-3-c</b>	La variation de l'énergie en fonction du volume du composé CoH dans les deux phase (NaCl et ZnS) calculée par GGA et LDA pour l'état plus stable.	52
<b>Figure IV-4-a</b>	La variation de l'énergie en fonction du volume du composé CrH dans les deux phases NaCl calculée par GGA et LDA.	54
<b>Figure IV-4-b</b>	La variation de l'énergie en fonction du volume du composé CrH dans les deux phases ZnS calculée par GGA et LDA.	55
<b>Figure IV-4-c</b>	La variation de l'énergie en fonction du volume du composé CrH dans les deux phase (NaCl et ZnS) calculée par GGA et LDA pour l'état plus stable.	55
<b>Figure IV-5-a</b>	La variation de l'énergie en fonction du volume du composé PtH dans les deux phases NaCl calculée par GGA et LDA.	58
<b>Figure IV-5-b</b>	La variation de l'énergie en fonction du volume du composé PtH dans les deux phases ZnS calculée par GGA et LDA.	58
<b>Figure IV-5-c</b>	La variation de l'énergie en fonction du volume du composé PtH dans les deux phase (NaCl et ZnS) calculée par GGA et LDA pour l'état plus stable.	59

<b>Figure IV-6</b>	Première zone de Brillouin pour le réseau cubique à face centré.	61
<b>Figure IV-7-a</b>	La structure de bandes du composé CoH pour la phase ZnS calculée par GGA, LDA et mBJ-GGA, mBJ-LDA.	62
<b>Figure IV-7-b</b>	La structure de bandes du composé CrH pour la phase NaCl calculée par GGA, LDA et mBJ-GGA, mBJ-LDA.	63
<b>Figure IV-7-c</b>	La structure de bandes du composé PtH pour la phase ZnS calculée par GGA, LDA et mBJ-GGA, mBJ-LDA.	64
<b>Figure IV-8-a</b>	La densité d'états totale et partielle de CoH dans la phase ZnS obtenue par GGA, LDA et mBJ.	66
<b>Figure IV-8-b</b>	La densité d'états totale et partielle de CrH dans la phase NaCl obtenue par GGA, LDA et mBJ.	67
<b>Figure IV-8-c</b>	La densité d'états totale et partielle de PtH dans la phase ZnS obtenue par GGA, LDA et mBJ.	68

## *Liste des tableaux*

<b>Les tableaux</b>	<b>Titres</b>	<b>Pages</b>
<b>Tableau III-1</b>	Principales caractéristiques chimiques et physiques de l'hydrogène [3].	36
<b>Tableau III-2</b>	Configuration électronique de l'état fondamental.	42
<b>Tableau IV-1</b>	Les positions atomiques pour les hydrures XH(X=Co, Cr, Pt).	46
<b>Tableau IV-2</b>	Les valeurs de $R_{MT} * K_{max}$ , $k_{points}$ , $R_{MT}$ utilisés dans les calculs pour les hydrures XH (X= Co, Cr et Pt) dans la phase NaCl et ZnS.	49
<b>Tableau IV-3</b>	Paramètre de maille des hydrures de métaux de transition Dans la structure NaCl pour monohydrures dans la structure fluorite CaF <sub>2</sub> dans le cas des dihydrures, les valeurs entre parenthèse correspondent aux résultats expérimentaux	50
<b>Tableau IV-4(a)</b>	Les propriétés structurales du CoH, Les constantes du réseau a, le module de compressibilité B, sa dérivé B' et l'énergie totale minimale $E_{min}$ calculées par GGA et LDA dans la phase ZnS.	52

<b>Tableau IV-4(b)</b>	Les propriétés structurales du CoH, Les constantes du réseau a, le module de compressibilité B, sa dérivé B' et l'énergie totale minimale $E_{min}$ calculées par GGA et LDA dans la phase NaCl.	53
<b>Tableau IV-5(a)</b>	Les propriétés structurales du CrH, Les constantes du réseau a, le module de compressibilité B, sa dérivé B' et l'énergie totale minimale $E_{min}$ calculées par GGA et LDA dans la phase NaCl.	56
<b>Tableau IV-5(b)</b>	Les propriétés structurales du CrH, Les constantes du réseau a, le module de compressibilité B, sa dérivé B' et l'énergie totale minimale $E_{min}$ calculées par GGA et LDA dans la phase ZnS.	56
<b>Tableau IV-6(a)</b>	Les propriétés structurales du PtH, Les constantes du réseau a, le module de compressibilité B, sa dérivé B' et l'énergie totale minimale $E_{min}$ calculées par GGA et LDA dans la phase NaCl.	59
<b>Tableau IV-6(b)</b>	Les propriétés structurales du PtH, Les constantes du réseau a, le module de compressibilité B, sa dérivé B' et l'énergie totale minimale $E_{min}$ calculées par GGA et LDA dans la phase ZnS.	60

# Sommaire

Introduction générale.....	1
Références.....	3

## *Chapitre I: Théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT)*

I.1. Introduction.....	4
I.2. Equation de Schrödinger.....	4
I.3. L'approximation de Born-Oppenheimer.....	5
I.4. L'approximation de Hartree.....	6
I.5. L'approximation de Hartree-Fock.....	7
I.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	8
I.6.1. Introduction.....	8
I.6.2. L'approximation de Thomas-Fermi.....	8
I.6.3. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	10
I.6.3.1. Premier théorème.....	10
I.6.3.2. Deuxième théorème.....	10
I.6.4. Les équations de Kohn-Sham.....	11
I.6.5. Solution de l'équation de Kohn-Sham.....	13
I.7. Différents types de fonctionnelles.....	16
I.7.1. L'approximation de la densité locale (LDA).....	16
I.7.2. La généralisation de l'approximation LDA (LSDA).....	16
I.7.3. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	17
I.7.4. Approximation modifiée Becke-Johnson (mBJ).....	17
Références.....	19

## *Chapitre II: La méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW)*

II.1. Introduction.....	21
II.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	21
II.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	23
II.3.1. Principe de la méthode (LAPW).....	23
II.3.2. Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ ).....	24
II.3.3. Construction des fonctions radiales.....	25
II.4. Amélioration de la méthode (FP-LAPW).....	25
II.4.1. Les fenêtres d'énergie multiple.....	26
II.4.2. Développement en orbital local.....	27
II.4.3. Méthode LAPW+LO.....	27

II.4.4. Méthode APW+LO.....	27
II.5. Le code Wien2k.....	28
Références.....	31

**Chapitre III: Généralités sur l'hydrogène et les hydrures des métaux des transitions**

III.1. Introduction.....	33
III.2. Généralité.....	33
III.2.1. Les avantage d'hydrogène.....	34
III.2.2. Propriété physico-chimique de l'hydrogène.....	35
III.3. Production d'hydrogène.....	36
III.4. Le stockage d'hydrogène.....	37
III.4.1. Stockage sous pression.....	37
III.4.2. Stockage liquide.....	38
III.4.3. Stockage solide.....	38
III.4.4. Stockage par adsorption.....	39
III.4.5. Stockage par absorption.....	39
III.5. Les hydrures.....	40
III.6. Les métaux des transitions.....	40
III.7. La Structure des métaux de transition hydrure.....	41
III.7.1. Structure électronique.....	42
III.7.2. Structure magnétisme.....	42
III.7.3. Propriétés structurales.....	43
Références.....	44

**Chapitre IV: Résultats et discussions**

IV.1. Introduction.....	45
IV.2. La structure cristalline des composés XH (X=Co, Cr, Pt).....	46
IV.3. Détails de calculs.....	48
IV.4. Les propriétés structurales et transition de phase:.....	49
IV.4.1. Détermination des paramètres structuraux des composés XH(X=Co, Cr, Pt).....	49
IV.4.2. les pramètres de maille des hydrures des métaux de transition .....	49
IV.4.3. Energie totale .....	49
IV.4.3.1. le monohydrures de cobalt CoH .....	50
IV.4.3.2. le monohydrures de Chrome CrH .....	57
IV.4.3.3. le monohydrures de platine PtH.....	57
IV.5. Propriétés électroniques.....	61
IV.5.1. Structure de bandes.....	61

<b>IV.5.2. Densité d'états électroniques du XH(X=Co, Cr et Pt).....</b>	<b>65</b>
Références.....	70
Conclusion générale .....	73
Références.....	74

---

---

# *Introduction générale*

---

---

## **Introduction :**

L'hydrogène est un élément présent en abondance dans les hydrocarbures fossiles et toutes les matières organiques. Dans sa forme moléculaire pure  $H_2$ , l'hydrogène est un gaz incolore, inodore, non toxique. Lorsqu'il est brûlé ou utilisé pour alimenter une pile à combustible, l'hydrogène produit exclusivement de la vapeur d'eau, ce qui en fait un carburant propre par excellence. L'avènement de l'hydrogène en tant que source d'énergie, ainsi que la mise en place d'une « économie hydrogène » sont toutefois conditionnés par des solutions viables pour sa production et son stockage.

Malgré l'abondance de l'élément sur Terre, l'hydrogène à l'état pur est rare. La production d'hydrogène est donc nécessaire et se fait actuellement de façon majoritaire par vaporeformage d'hydrocarbures. Cette méthode reste un facteur important de pollution, en raison des rejets massifs de  $CO_2$  engendrés. De nombreuses études en cours portent sur des méthodes de production plus propres et moins coûteuses, parmi lesquelles on peut citer le reformage des bioalcools et de la biomasse ou la production biologique (par des algues et bactéries), la production à partir de l'eau par électrolyse, par réduction chimique, ou encore par la chaleur (thermolyse).

Le stockage d'hydrogène est donc susceptible d'occuper une place fondamentale dans la future chaîne de production et de transport d'énergie. Il y a trois méthodes de stockage de l'hydrogène :

- ❖ Stockage de l'hydrogène gazeux
- ❖ Stockage sous forme liquide
- ❖ Stockage sous forme solide (les hydrures)

Les chercheurs s'intéressent à la recherche et la prédiction des nouveaux matériaux qui peuvent stocker et utiliser l'hydrogène avec sécurité dans des conditions thermodynamique très raisonnables. La simulation numérique est devenue aujourd'hui un enjeu stratégique en termes de recherche scientifique, sans besoin expérimentale à priori des systèmes étudiés. Il devient possible aujourd'hui de caractériser avec une grande précision les propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes et ceci en appliquant des méthodes basées sur les lois fondamentales de la mécanique quantique, en particulier « ab-initio », employant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, Density Functional Theory) développée par Hohenberg-Kohn [1] et Kohn-Sham [2]. Ces méthodes sont adaptées aux différents types de problèmes rencontrés et permettent d'explorer et de modéliser avec précisions plusieurs propriétés physico-chimiques de la matière [3].

Dans le présent travail, nous nous intéressons à l'étude des propriétés structurales, et électroniques et magnétique des hydrures des métaux des transitions XH (X= Co, Cr et Pt). Pour

cela nous avons effectué nos calculs à l'aide du code Wien2k [4], basée sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la DFT.

Ce manuscrit nous l'avons présenté comme suit :

Le premier chapitre est consacré à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi qu'aux équations de Kohn-Sham et les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation à savoir celle de la densité locale (LDA) [5] et celle du gradient généralisé (GGA) [6].

Dans le deuxième chapitre nous présenterons le formalisme de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) utilisée dans cette étude, ainsi qu'une description de l'algorithme du code de calcul Wien2k.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des généralités sur l'hydrogène et des hydrures des métaux des transitions.

Le quatrième chapitre résume nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec d'autres travaux expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature. Enfin, une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus.

**Références :**

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [2] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140 (1965).
- [3] B. Souad, Etude ab-initio des différentes propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques des composés ternaires (hydrures), thèse, Université Annaba, (2016).
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
- [5] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [6] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Lett. 77, 3865 (1996).

# *Chapitre I*

---

---

## *Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)*

---

---

## I.1.Introduction :

L'étude détaillée des propriétés électroniques d'un système moléculaire nécessite la prise en compte des effets de corrélation électronique et ce, tout particulièrement, si celui-ci contient des métaux. Nous avons vu que les méthodes Post Hartree-Fock permettent d'intégrer ces effets mais sont souvent lourdes et limitantes quant à la taille de systèmes étudiés. C'est pourquoi, au cours de ces trente dernières années, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT de l'anglais Densité Fonctionnel Théorie a été considérablement développée, pour l'étude des systèmes chimiques et s'est imposée comme une alternative performante aux méthodes Post HF, Initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, plusieurs raisons ont, contribué à sa popularité quant aux applications chimiques :

- Cette théorie inclut dans son formalisme une grande part de corrélation électronique.
- La méthode peut être appliquée à tout type de système : covalent, ionique ou métallique.

La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs, quantiques de structure électroniques du solide. La réduction du problème de qu'elle apporte, permet de rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportent un, important, d'électrons [1]

La DFT a été à l'origine principalement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste, équation de Schrödinger indépendante du temps, et dans l'approximation de Born-Oppenheimer, la théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante du temps

## I.2.Equation de Schrödinger :

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions (noyaux), lourds de charge positive et les électrons légers charge négative. Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules (ions + électrons) à partir des lois, de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger [2]

$$H\Psi = E\Psi \quad (I.1)$$

Dans laquelle.

- H : est l'opérateur Hamiltonien qui inclut tous les termes d'énergie cinétique et potentielle des particules (électrons et noyaux).
- $\Psi$  : La fonction d'onde du cristal.
- E : l'énergie totale du système.

L'Hamiltonien H est défini par :

$$H_{tot} = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n} \quad (I.2)$$

- $T_n$  est l'énergie cinétique des noyaux :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} \quad (I.3)$$

Où  $M_i$  est la masse du noyau  $i$  à distance  $R_i$ .

- $V_{n-n}$  est l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux :

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\xi_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (I.4)$$

- $V_{n-e}$  est l'énergie potentielle d'attraction entre les noyaux et les électrons :

$$V_{n-e} = \frac{1}{4\pi\xi_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (I.5)$$

- $V_{e-e}$  est l'énergie de répulsion entre les électrons :

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\xi_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (I.6)$$

- $T_e$  est l'énergie cinétique des électrons :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} \quad (I.7)$$

Telle que  $m$  est la masse de l'électron qui se trouve à distance  $r$ .

Donc Hamiltonien totale écrit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\xi_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\xi_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} - \frac{1}{4\pi\xi_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (I.8)$$

Un solide comporte typiquement de l'ordre de  $\approx 10^{25}$  électrons de valence qui sont mutuellement en interaction et en déplacement dans le champ électromagnétique de  $\approx 10^{24}$  cœurs

d'ions qui sont également en interaction mutuelle. Sous cette forme, l'équation de Schrödinger est trop complexe pour pouvoir être résolue analytiquement. Donc il faut envisager différents niveaux d'approximations. Les trois niveaux principaux de simplification généralement utilisés sont :

- L'approximation de Born Oppenheimer (premier niveau d'approximation).
- L'approximation de Hartree-Fock ou le formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (deuxième niveau d'approximation).
- Les approximations inhérentes à la résolution des équations (troisième niveau d'approximation).

### I.3.L'approximation de Born Oppenheimer :

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Suivant Born et Oppenheimer [3], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique  $T_n$  des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante [4] qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

L'hamiltonien devient ce qu'on appelle l'hamiltonien électronique :

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{n-e} \quad (\text{I.9})$$

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\xi_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\xi_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{I.10})$$

Alors l'équation de Schrödinger s'écrit sous la forme :

$$H_e \Psi = E_e \Psi \quad (\text{I.11})$$

A cause des interactions électrons-électrons la résolution de l'équation de Schrödinger reste encore très complexe à plusieurs corps, donc on recourt à d'autres approximations supplémentaires.

### I.4. L'approximation de Hartree :

En 1928, Hartree [5] propose une approximation basée sur la notion des électrons indépendants. En tenant compte de cette approximation le système à N électrons en interaction devient un ensemble d'électrons indépendants sans corrélation et sans spin, chacun se déplaçant dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système. Cette approximation

permettant la fonction d'onde à N électrons est représentée comme le produit des fonctions d'ondes à un électron :

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I. 12})$$

L'équation de Schrödinger à N électrons se ramène à N équations de Schrödinger à un électron :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I. 13})$$

Avec:

$V_{ext}(\vec{r})$  : L'interaction attractive entre l'électron et les noyaux.

$V_H(\vec{r})$  : Le potentiel d'Hartree.

### I.5. L'approximation de Hartree-Fock :

L'une des premières positions de résoudre l'équation de Schrödinger est celle de Hartree. Cette approximation consiste à chercher les fonctions propres de Hamiltonien sous la forme approchée:

$$\Psi = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \dots \dots \dots \Psi_N(r_N) \quad (\text{I. 14})$$

L'approximation de Hartree est basée sur l'hypothèse d'électrons libres sans tenir compte des interactions entre les électrons et les états de spin, comme conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale  $V_{e-e}$  du système électronique est surestimée.
- Le Principe d'exclusion de Pauli [5], n'est pas pris en compte.

La seconde conséquence étant plus grave que la première. Fock [7], a proposé le principe d'exclusion de Pauli et dans ce cas la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [7], composée de spin orbital mono-électronique qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \Psi_1(r_1) & \dots & \Psi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(r_N) & \dots & \Psi_N(r_N) \end{pmatrix} \quad (\text{I. 15})$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$  est un facteur de normalisation [8].

Donc, on se ramène à une équation d'onde mono-électronique qui est une généralisation de l'équation de Hartree :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.16})$$

$V_x(\vec{r})$  : Le terme de Fock définit par son action sur une fonction d'onde  $\Psi_i(\vec{r})$ .

Les équations de Hartree-Fock diffèrent de celles de Hartree par le terme d'échange :

$$V_x(\vec{r})\Psi_i(\vec{r}) = \sum \delta_{\sigma_i\sigma_j} \Psi_j(\vec{r}) \int \frac{\Psi_j^*(\vec{r}')\Psi_i^*(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (\text{I.17})$$

Cette approximation de Hartree-Fock conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire. Dans le cas d'un métal, cette méthode conduit à des résultats en contradiction avec l'expérience [9]. On trouve que la densité d'états d'un métal est nulle à la surface de Fermi ce qui est en totale contradiction avec l'expérience. Ce constat met en évidence un phénomène physique important négligé dans la théorie de Hartree-Fock : c'est la corrélation électronique. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

## I.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

### I.6.1. Introduction :

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé à l'origine par Thomas (1926) et Fermi (1928) selon lequel les propriétés électroniques d'un système peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique [10]. Hohenberg et Kohn, 1964, ont repris la théorie de Thomas-Fermi et ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie  $E[\rho(\mathbf{r})]$  associée à un principe variationnel, ce qui a permis de jeter les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Des applications pratiques ont ensuite été possibles grâce aux travaux de Kohn et Sham (KS) qui ont proposé, en 1965, un ensemble d'équations mono-électroniques analogues aux équations de Hartree-Fock à partir desquelles il est en principe possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale [11].

### I.6.2. L'approximation de Thomas-Fermi :

La théorie de la fonctionnelle de densité considère l'énergie d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel dépendante de la distribution de densité  $\rho(\vec{r})$  de ces électrons. Cette idée forme la base de la méthode de Thomas-Fermi. Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique Thomas et Fermi (1927) [12,13] avaient déjà essayé d'exprimer l'énergie totale en fonction de la densité. Ils ont utilisé l'expression locale de l'énergie cinétique et l'énergie d'échange et de corrélation du gaz d'électrons homogènes pour construire les mêmes quantités pour le système inhomogène de la façon suivant :

$$E_\alpha = \int E_\alpha[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{I.18})$$

$E_\alpha = [\rho(\vec{r})]$  représente la densité d'énergie correspondante à la portion  $\alpha$  pour le gaz homogène d'électrons, cette méthode repose sur un modèle statistique afin d'approximer la distribution électronique autour d'un atome. La base mathématique utilisée était de postuler que les électrons sont distribués d'une manière uniforme dans l'espace des phases, dans chaque volume  $V = L^3$  on a un certain nombre fixe des électrons  $N$  et nous supposons que les électrons de chaque cellule sont des fermions indépendants à la température 0K [14]. Pour chaque élément volumique  $d^3\vec{r}$  il est possible de remplir une sphère d'espace de mouvement jusqu'au rayon de Fermi [15]  $R_f$ :

$$V = \frac{4}{3}\pi R_f^3(r) \quad (\text{I.19})$$

Le nombre d'électrons en coordonnées spatiales dans cet espace des phases donne :

$$n(r) = \frac{8}{3L^3}\pi R_f^3(r) \quad (\text{I.20})$$

D'après la distribution de Fermi-Dirac donnant la densité de charge sous la forme suivante :

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} E_f^{\frac{3}{2}} \quad (\text{I.21})$$

Avec  $E_f$  est l'énergie de Fermi. Par contre l'énergie cinétique du gaz homogène est donnée par la formule suivante :

$$T = \frac{3}{5}\rho E_f \quad (\text{I.22})$$

Ça veut dire que la densité de l'énergie cinétique est donnée comme suit :

$$E(\rho) = \frac{3}{5} \frac{\hbar}{2m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{3}} \quad (\text{I.23})$$

Donc l'énergie cinétique est écrite sous la forme :

$$T_F = C_K \int \rho(r)^{\frac{5}{3}} d^3\vec{r} \quad (\text{I.24})$$

Où  $C_K = \frac{3(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}}{10} = 2871 \text{ u.a}$  C'est-à-dire que le système inhomogène est considéré localement comme étant un système homogène, c'est la même approximation utilisée dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le point faible de cette démarche réside cependant dans l'expression de l'énergie cinétique en l'absence d'orbitale et ne lui permet pas d'atteindre une précision satisfaisante.

Un peu plus tard, Dirac [16] a proposé que les effets d'échanges soient pris en compte en incorporant un terme correspondant à la densité d'énergie d'échange dans un gaz homogène

d'électrons. Toutes ces approximations auparavant ont contribué au développement de la théorie de la fonctionnelle de densité.

### I.6.3. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Une fois la densité électronique définie, il est nécessaire de poser les fondements de la DFT. Ils ont été exprimés pour la première fois par Hohenberg et Kohn [17] en 1964 sur lequel repose toute la DFT qui se résume en deux théorèmes.

#### I.6.3.1. Premier Théorème

Les principes de base peuvent s'exprimer d'après Hohenberg et Kohn en considérant un système de  $N_e$  électrons en interaction soumis à un potentiel extérieur  $V_{ext}$ . L'hamiltonien est alors :

$$H_{el} = T + V_{ee} + \sum_{i=1}^{N_e} V_{ext}(\vec{r}_i) \quad (I.25)$$

Où  $T$  et  $V_{ee}$  sont respectivement les termes d'énergie cinétique et d'interaction électrons-électrons.

Rappelons que pour un système électronique décrit par l'hamiltonien  $H_{el}$ , l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnelle  $E[\psi]$ . Si nous connaissons le potentiel externe ainsi que le nombre d'électrons  $N$  du système, nous pouvons déterminer de façon unique l'hamiltonien et accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental.

Il existe deux façons d'envisager un système atomique, soit à partir de son nuage électronique via la densité électronique, ou bien à travers les noyaux via le potentiel extérieur. Il apparaît très clairement une étroite relation entre ces deux quantités. Ce résultat obtenu par Hohenberg et Kohn montre qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique c.-à-d. l'une semblant être l'image de l'autre.

$$E = E[\rho(r)] \quad (I.26)$$

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et à travers cette dernière, les différentes propriétés de la molécule ou du matériau peuvent être calculés.

#### I.6.3.2. Deuxième théorème

Le deuxième théorème de Hohenberg et Khon [18] est un principe variationnel analogue à celui proposé initialement dans l'approche Hartee-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde  $\left(\frac{\delta E[\Psi]}{\delta \Psi} = 0\right)$  mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique :

$$\left(\frac{\delta E[\Psi]}{\delta \Psi} = 0\right) \quad (I.27)$$

Où  $\rho(\mathbf{r})$  est la densité électronique exacte de l'état fondamental du système.

Ce deuxième théorème stipule que pour tout système multiélectronique avec un nombre d'électron  $N$  et un potentiel extérieur  $V_{ext}$  ; la fonctionnelle  $E[\rho]$  atteint sa valeur minimale lorsque la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  correspond à la densité exacte de l'état fondamental  $\rho_{0(\mathbf{r})}$  :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (I.28)$$

La démonstration du fait que l'énergie totale d'un système à l'état fondamental soit une fonctionnelle de la densité électronique a permis à Hohenberg et Khon d'exprimer cette fonctionnelle  $E[\rho(\vec{r})]$  selon l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HX}[\rho(\vec{r})] + F_{XH}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}\rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (I.29)$$

Dans laquelle  $V_{ext}\rho(\vec{r})$  représente le potentiel externe agissant sur ces particules et  $F_{HX}[\rho(\vec{r})]$  représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Khon, avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | T + V_{ext} | \Psi \rangle \quad (I.30)$$

La connaissance de la fonctionnelle  $F_{HX}[\rho(\vec{r})]$  permet de déterminer l'énergie total et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Khon ne donne aucune indication de la forme de  $F_{HX}[\rho(\vec{r})]$  et que cette fonctionnelle demeure inconnue à ce jour.

Il n'existe pas une formulation exacte pour exprimer l'énergie cinétique comme une fonctionnelle de la densité électronique. Les équations de Khon et Sham [19] présentent la seule solution de ce problème qui sont établies dans l'objectif de fournir des fondements nécessaires pour exploiter de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Khon [20].

#### I.6.4. Les équations de Kohn-Sham :

Dans le formalisme de Kohn-Sham, l'équation fondamentale de la DFT s'exprime, en appliquant le principe variationnel de Hohenberg et Kohn [21], selon l'équation :

$$\mu = \frac{\partial E(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\partial T_S}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial E_H}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (I.31)$$

$\mu$ : le potentiel chimique électronique du système.

$$\text{Avec} \quad V_H(\rho(\vec{r})) = \frac{\partial E_H}{\partial \rho(\vec{r})}$$

$$\text{et} \quad V_{XC}(\rho(\vec{r})) = \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{I.32})$$

Le potentiel  $V_{xc}(\rho(\vec{r}))$  dépend de la densité électronique, qui elle-même est calculée à partir des fonctions d'ondes des électrons indépendants, qui elles-mêmes dépendent du potentiel calculé à partir de la densité, ... Cette approche conduit donc à ce qu'on appelle selfconsistent Field (ou méthode du champ auto-consistant) : en partant d'une valeur arbitraire de départ, on calcule en boucle les valeurs de densité, potentiel et fonctions d'ondes jusqu'à une situation stable où ces différentes valeurs n'évoluent presque plus.

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre d'une manière autocohérente, un ensemble d'équations aux valeurs propres appelées équations de Kohn Sham pour un système de N électrons indépendants dans un potentiel externe effectif  $V_{eff}$ :

$$H_{HS}\phi_m(\vec{r}) = \underbrace{\left( \frac{\partial T_S}{\partial \rho(\vec{r})} + V_{ext} + V_H + V_{XC} \right)}_{H_{KS}} \phi_m(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_m(\vec{r}) \quad i=1..N \quad (\text{I.33})$$

$H_{KS}$  est l'opérateur Hamiltonien monoélectroniques de Kohn-Sham.

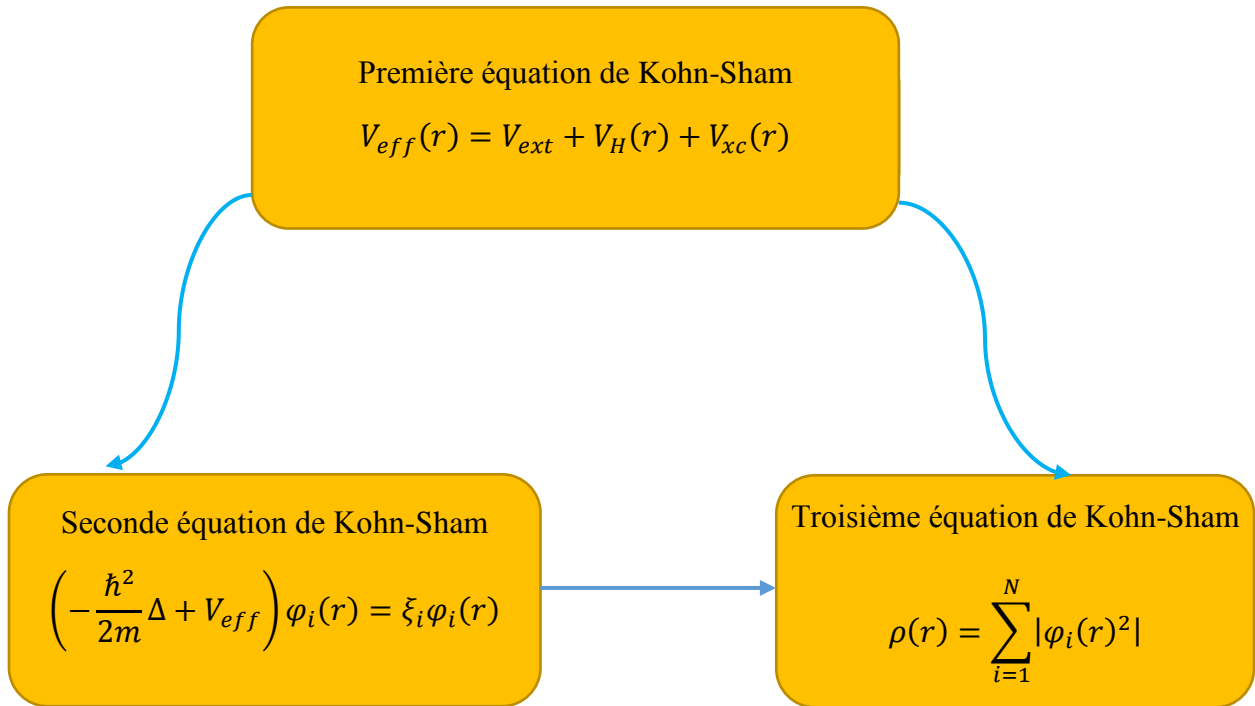
$$H_{HS} = -\frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{r}}^2}{2 m_e} + \underbrace{V_{ext} + V_H + V_{XC}}_{V_{eff}(\vec{r})} \quad (\text{I.34})$$

$$\left( -\frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{r}}^2}{2 m_e} + V_{eff}(\vec{r}) \right) \phi_m(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_m(\vec{r}) \quad (\text{I.35})$$

En conclusion, grâce aux théorèmes de Hohenberg-Kohn-Sham, la résolution du problème électronique dans le formalisme de la DFT revient tout simplement à résoudre d'une manière self-consistante le système des équations de Kohn-Sham. La DFT dit que si l'on connut la forme de  $E_{XC}(\rho(\vec{r}))$  ou celle du potentiel associé  $V_{XC}(\rho(\vec{r}))$ , alors la résolution des équations de Kohn-Sham sera réalisable de manière exacte via une approche itérative ou de façon équivalente, une minimisation de  $E_{KS}(\rho(\vec{r}))$  sera possible.

En effet, Kohn-Sham ont rassemblé toutes les ignorances au sujet du problème électronique dans le terme  $E_{XC}$ , et ils ont essayé de mettre cette contribution inconnue à l'énergie électronique du système fictif aussi petite que possible. Afin de rendre la DFT pratiquement

utilisable, différentes approximations ont été proposées pour mieux traiter les effets d'échange-corrélation inclus dans le terme énergétique  $E_{XC}$ .



**Figure I-1** : Interdépendance des équations de Kohn- Sham

### I.6.5. Solution de l'équation de Kohn-Sham :

Les méthodes basées sur la DFT, sont classées selon les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et les orbitales de Kohn-Sham. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le temps de calcul, en maintenant suffisamment la précision. Les orbitales de Kohn et Sham sont données par :

$$\Psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (I.36)$$

Où  $\phi_\alpha(r)$  sont les fonctions de base et  $C_{i\alpha}$  les coefficients de développement. L'énergie totale étant variationnelle dans la DFT, la solution auto cohérente des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les  $C_{i\alpha}$ , pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. L'énergie est réécrite en utilisant les valeurs propres à une particule, pour éliminer la fonctionnelle inconnue  $T(\rho)$  comme suit :

$$E(\rho) = E_{NN}(\rho) + \sum_{occ} \varepsilon_i - \int \rho(r) dr \left( V_{XC}(r) + \frac{1}{2} V_H(r) \right) \quad (I.37)$$

En pratique, le calcul des coefficients  $C_{i\alpha}$  est obtenu par la résolution d'une manière auto cohérente, jusqu'à minimisation de l'énergie totale de l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (I.38)$$

Où H est l'hamiltonien de Kohn et Sham et S la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les deux densités

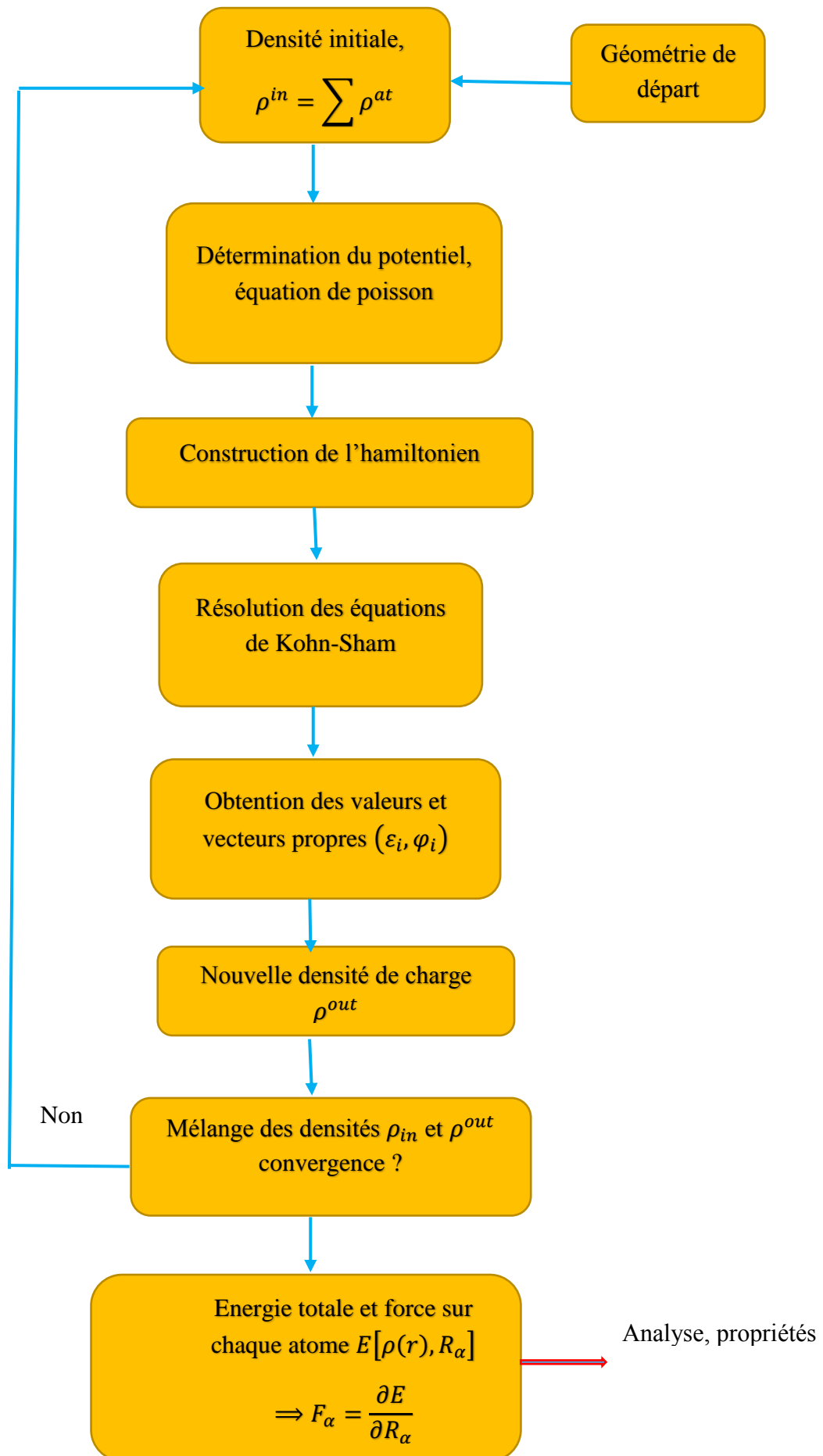
$\rho_{out}$  et  $\rho_{in}$  de la manière suivante

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (I.39)$$

i : représente la i itération.

$\alpha$  : Un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée, (Tests de convergence sur l'énergie et/ou les charges). Lorsque la convergence est atteinte, on accède à l'énergie de l'état fondamental du système. L'ensemble de cette procédure est représentée sur la **Figure (I-2)**.



**Figure I-2 :** Représentation de résolution des équations de Kohn et Sham.

### I.7. Différents types de fonctionnelles :

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitale de Kohn-Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle  $E[\rho]$  a été réduite à une fonctionnelle universelle  $F_{HK}[\rho]$  et finalement à une énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho]$ . A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et de corrélation qui repose sur un certain nombre d'approximations [22,23]:

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

L'approximation de la densité locale ou LDA considère le potentiel d'échange et de corrélation comme une quantité locale, définie en un point  $r$ , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point  $r$ . Ainsi, en un point  $r$  auquel correspond une densité  $\rho(r)$ , il sera associé un potentiel d'échange et de corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité  $\rho(r)$ . L'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}^{LDA}[\rho]$  s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] \cdot d^3r \quad (I.40)$$

Où :  $\varepsilon_{xc}$  représente l'énergie d'échange et de corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho$ . Elle peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation :

$$E_{xc} = \varepsilon_{xc}(\rho) + \varepsilon_c(\rho) [23] \quad (I.41)$$

Et on peut écrire l'expression suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \cdot \{\varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_{corr}[\rho(r)]\} \cdot d^3r \quad (I.42)$$

LDA peut être formulée de manière plus générale prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors d'approximation LSDA (Local Spin Density Approximation).

#### I.7.2. La généralisation de l'approximation LDA (LSDA) :

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit à la LSDA (Local Spin Density Approximation). L'introduction du spin consiste à prendre en compte deux populations  $\rho(\uparrow)$  et  $\rho(\downarrow)$  dans la matrice de densité.

Le système et  $\varepsilon_{xc}$  sont alors décrits par ces deux fonctions.

Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est définie par [24,25] :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LSDA}(\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})) d\vec{r} \quad (I.43)$$

Où

$$\rho = \rho \uparrow + \rho \downarrow \quad (I.44)$$

Et le potentiel d'échange-corrélation s'écrit de la manière suivante :

$$V_{XC}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \frac{\partial(\rho(\vec{r})\varepsilon_{XC}(\rho \uparrow, \rho \downarrow))}{\partial\rho(\vec{r})} \quad (I.45)$$

Où  $\varepsilon_{XC}^{LSDA}(\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r}))$  est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène.

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

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision de résultats de la LDA.

Il faut introduire des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation, c.à.d. tenant compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. Cette amélioration est connue sous le nom de l'approximation du gradient généralisé GGA [26].

On a l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique  $\rho(r)$  mais aussi de son gradient  $|\nabla\rho(\vec{r})|$  pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons. Elle s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3r \quad (I.46)$$

La GGA est donnée par différentes paramétrisations, parmi elles celles de Perdew et ses collaborateurs [27, 28].

### I.7.4. Approximation modifiée Becke-Johnson (mBJ) :

Une nouvelle version du potentiel d'échange proposée pour la première fois par Becke et Johnson (2006) [29], a été récemment publiée par Tran et Blaha. C'est le fonctionnel mBJ (modifié Becke Johnson) (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans la dernière version du code ab-initio Wien2k.

Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs les plus souvent utilisés tel que LDA [30] et GGA [31]. Messieurs Tran et Blaha proposent dans leur article publié le 3 Juin 2009 dans le journal Physical Review

Letters, une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [29], sous la forme :

$$V_{X\sigma}^{mBJ}(r) = cV_{X\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{I. 47})$$

Avec :

$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\nabla\Psi_{i\sigma}^*(r)|^2$  : La densité des électrons.

$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} \nabla\Psi_{i\sigma}^*(r) \nabla\Psi_{i\sigma}(r)$  : La densité de l'énergie cinétique.

$V_{X\sigma}^{BR}(r) = \frac{1}{b_{\sigma}} \left[ 1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \right]$  : est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [Becke (1989)] qui a été proposé pour minimiser le potentiel coulombien L'indice  $\sigma$  est la notation de spin.

Le terme  $x_{\sigma}$  a été déterminé à partir de  $\rho_{\sigma}(r), \nabla\rho_{\sigma}(r), \nabla^2\rho_{\sigma}(r)$  et  $t_{\sigma}(r)$  Tandis que le terme  $b_{\sigma}(r)$  a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_{\sigma}(r) = \left( \frac{x_{\sigma}^3(r) e^{-x_{\sigma}(r)}}{8\pi\rho_{\sigma}(r)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I. 48})$$

Le potentiel de Becke-Roussel proposé ici est à peu près équivalent au potentiel de Slater utilisé dans Beck et Johnson [29]. La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre  $c$  dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend  $c=1$  on retombe sur la fonctionnelle de Becke et Johnson [29]. Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne  $\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)}$

La forme proposée pour  $c$  est la suivante :

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{cellule}} \int \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I. 49})$$

$\alpha$  et  $\beta$  Sont deux paramètres libres.

$V_{cellule}$ : Le volume de la cellule unitaire du système.

$\alpha = -0.012$  Sans dimension.

$\beta = 1.023 \text{ bohr}^{\frac{1}{2}}$

**Références :**

- [1] N. Lebga thèse de doctorat de science. Université de Ferhat Abbas-Sétif (2011).
- [2] Kittel, introduction à la physique de l'état solide, (1996).
- [3] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [4] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by step introduction (Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, K. U. Leuven, Belgium), ISBN 90-807215-1-4, (2002).
- [5] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [6] W. Pauli Jr., Z. Phys. 31, 765 (1925).
- [7] V. Fock, Z. Phys. 126(1930), 62, 795 (1930).
- [8] J.C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [9] J.C. Slater, Phys. Rev. 34, 1293 (1929).
- [10] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, "Solid State physics", Saunders College (1976).
- [11] M. Kolane, Structure électronique et propriétés magnétiques de nitrures de métaux de transition : Etude de premier principe, Mémoire de master, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, (2016).
- [12] H. Maddi, Etude du mode de liaison et de la dynamique en solution de complexes binucléaires dissymétriques du pentalène, Mémoire de master, Université Mentouri, Constantine, (2014).
- [13] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23, 542 (1927).
- [14] E. Fermi, Z. phys. 48, 73 (1928).
- [15] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [16] Norman H. March, Electron Density Theory of atoms and Molecules, Elsevier Science & Technology Books, 339 (1997).
- [17] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc., 26, 376 (1930).
- [18]. P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas ", Phys. Rev. B 136: 864, (1964).
- [19]. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [20]. W. Kohn L.J. Sham, Phys. Rev. 140, B1133 (1965).
- [21] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. B 163, 864 (1964).
- [22] S. Benotmane, Etude ab initio des propriétés structurales, élastiques et électroniques de SrTiO<sub>3</sub>, Mémoire de master, Université Tahar Moulay, Saida, (2013).
- [23] A. Aaeid, Etude ab-initio et dynamique moléculaire des propriétés structurales et thermodynamiques de la calcite et witherite sous hautes pressions, Thèse de doctorat, Université de Lille1, France, (2010).
- [24] P.M. Marcus, Int. J. Quant. Chem. Symp.1, 567 (1967).

- [25] N. Elyashar and D.D. Koelling, Phys. Rev. B 13, 5362 (1976).
- [26] J. A. White and D. M. Bird. Phys. Rev. B. 50(70):4957, (1994).
- [27] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. A. Perderson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B.46, 6671 (1992).
- [28] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [29] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006).
- [30] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 1133-A1138. 140 (1965).
- [31] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).

## *Chapitre II*

---

---

# *La méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW)*

---

---

## II.1.Introduction :

Différentes méthodes de calcul ont été développées, basées sur le formalisme de la DFT. Toutes utilisent le fait qu'il est possible de séparer les états électroniques en deux : les états de cœur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence. Quel que soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls états de valence. Les états de cœur sont traités soit par un calcul atomique ou bien leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons du cœur étant ainsi éliminés. Par conséquent, les méthodes de la DFT sont classées en deux grandes catégories : les méthodes tout électrons et les approches dites pseudo-potentiels. De même pour les potentiels, il existe deux grandes classes : les potentiels tout électron et les pseudo-potentiels.

Dans la première catégorie, le potentiel peut être total (Full potentiel) dans le sens où aucune approximation n'est utilisée pour sa description. Si non, il peut être décrit par l'approximation Muffin Tin (MT) selon laquelle, le potentiel est supposé sphérique dans chaque atome du cristal. Parmi les méthodes tout électron, on compte la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW). Cette méthode est plus précise à l'heure actuelle malgré qu'elle soit relativement lourde. Elle est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW), donc nous allons tout d'abord présenter les bases de la méthode APW.

Le programme utilisé dans ce travail est le programme WIEN2K développé par Blaha et Schwarz [1], basé sur la méthode FP-LAPW.

## II.2.La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

En 1937, Slater [2] a développé la méthode APW en remarquant qu'au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'ondes devraient être du genre « Muffin-Tin » (MT), ces dernières c.à.d. le potentiel et les fonctions d'ondes sont similaires à ceux d'un atome ; ils varient fortement mais ont une symétrie sphérique à l'intérieur de toute sphère MT de rayon  $R_{MT}$ . En outre, dans l'espace entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'ondes peuvent être considérés comme étant lisses. De ce qui précède, les fonctions d'ondes des électrons dans le cristal sont alors développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (**Figure II.1**).

Les fonctions d'ondes et qui sont écrites sous la forme suivante :

$$\Psi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & \vec{r} < \vec{r}_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(K+G)\vec{r}} & \vec{r} > \vec{r}_0 \end{cases} \quad (\text{II-1})$$

$\vec{r}_0$ : Représente le rayon de la sphère Muffin-Tin.

$\Omega$ : est le volume de la cellule élémentaire.

$\mathbf{G}$ : est le vecteur du réseau réciproque.

$C_{\mathbf{G}}$  et  $A_{lm}$  les coefficients du développement en harmonique sphériques  $Y_{lm}$ .

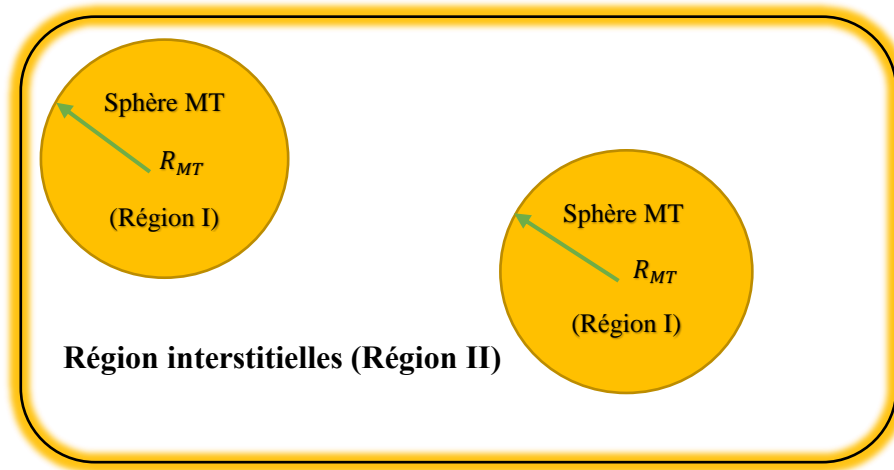
Notons que l'origine des coordonnées sphériques est prise aux centres des sphères atomiques.

La fonction  $U_l(\vec{r})$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

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

Où  $E_l$ : paramètre d'énergie.

$V(\vec{r})$ : Le composant sphérique du potentiel dans la sphère.



**Figure II.1** : Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle (II).

Les fonctions radiales définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [2]. Comme le montre l'équation suivante :

$$(E_1 - E_2)\vec{r}U_1U_2 = U_2 \frac{d^2\vec{r}U_1}{d^2\vec{r}} - U_1 \frac{d^2\vec{r}U_2}{d^2\vec{r}} \quad (\text{II-3})$$

Où  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ . Le recouvrement étant construit

en utilisant l'équation (II-3) et en l'intégrant par parties.

Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions

radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve que  $E_l$  est égale à la valeur propre  $E$ .

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau [2].

Pour assurer la continuité de la fonction  $\Psi(\vec{r})$  à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [3], nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(R_{MT})} \sum C_G J_l(|K + g|R_{MT}) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II-4})$$

$J_l$ : La fonction de Bessel et  $C_G$  sont les coefficients des ondes planes existantes dans la région interstitielle.

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

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région du cœur et se comportent comme des fonctions radiales. Pour l'énergie  $E_l$ , Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec  $E_l$  est égale à la bande d'énergie indiquée par  $G$ . Ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction  $U_l(\vec{r})$  qui apparaît dans l'équation (II-3) est dépendante de  $E_l$ , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportés sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [4], ainsi que celui de Koelling et Abrman [5]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\Psi(\vec{r})$  à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(\vec{r})Y_{lm}(\vec{r})$  et de leurs dérivés  $\dot{U}_l(\vec{r})Y_{lm}(\vec{r})$  par rapport à l'énergie.

### II.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

#### II.3.1. Principe de la méthode (LAPW) :

La méthode FP-LAPW fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. Cette méthode est Une amélioration de la méthode APW développée par Andersen [6] koelling et arbman [7].

Dans la méthode FP-LAPW les fonctions de base à l'intérieure de la sphère sont des combinaisons linéaires de fonctions radiales  $U_l(\vec{r})Y_{lm}(\vec{r})$  et leurs dérivées  $\dot{U}_l(\vec{r})Y_{lm}(\vec{r})$  Par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l(\vec{r})$  sont définies exactement comme dans la méthode APW avec  $E_l$  fixe et la fonction  $\dot{U}_l(\vec{r})$  doit satisfaire la condition suivante [8] :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\vec{r}) - E_l\right) r\dot{U}_l(\vec{r}) = rU_l(\vec{r}) \quad (\text{II-5})$$

Les fonctions radiales  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  assurent la continuité avec les ondes planes à la surface de la sphère MT. Les fonctions d'ondes ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode FP-LAPW [9], ainsi nous avons :

$$\Psi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(K+G)\vec{r}} & \vec{r} > \vec{r}_0 \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(\vec{r}) + B_{lm} \dot{U}_l(\vec{r})] Y_{lm}(\vec{r}) & \vec{r} < \vec{r}_0 \end{cases} \quad (\text{II-6})$$

Où  $B_{lm}$  sont les coefficients de la dérivée de fonction par rapport à l'énergie, tel que la  $A_{lm}$  pour les fonctions  $U_l$ . Comme dans la méthode APW, les fonctions FP-LAPW sont des ondes planes uniquement dans la zone interstitielle et les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de  $E_l$  comme suit [10] :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + \mathcal{O}(E - E_l)^2 \quad (\text{II-7})$$

Où :  $\mathcal{O}(E - E_l)^2$  est l'erreur quadratique en énergie.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais avec une erreur de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  sur les fonctions d'ondes et de l'ordre de  $(E - E_l)^4$  sur les énergies de bandes. Malgré ces inconvénients, les fonctions FP-LAPW forment une bonne base permettant, avec un seul  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans un intervalle d'énergie assez large. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW.

### II.3.2. Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ ) :

Pour obtenir de meilleurs résultats, il faut que le choix du paramètre d'énergie  $E_l$  soit au centre de la bande du spectre d'énergie, car comme on a déjà vu, les erreurs trouvées dans la fonction d'onde ainsi dans les bandes d'énergie sont de l'ordre de  $\mathcal{O}(E - E_l)^2$  et  $\mathcal{O}(E - E_l)^4$  respectivement. On constate rapidement que si le paramètre  $E_l$  est égal à la valeur de E nous trouvons dans la méthode des ondes planes augmentées (APW).

Le calcul de l'énergie totale d'un système pour plusieurs valeurs du paramètre d'énergie  $E_l$  et le classement de ces valeurs en ordre décroissant permettent d'optimiser le choix de notre paramètre  $E_l$ , en choisissant la valeur de l'énergie la plus basse.

Les fonctions  $U_l(\vec{r})Y_{lm}(\vec{r})$  et  $\dot{U}_l(\vec{r})Y_{lm}(\vec{r})$  sont orthogonales à n'importe quel état du cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états du cœur avec la même valeur  $l$ , et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non-orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de l'énergie  $E_l$ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_l$ .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers  $E_l$  devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergies ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique  $E_l$ , doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande, si la bande à le même  $l$  [11].

### II.3.3. Construction des fonctions radiales :

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT. Ainsi la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer :

- Les fonctions radiales  $U_l(\vec{r})$  et leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l(\vec{r})$ .
- Les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du **Cut-off** du moment angulaire  $l_{max}$  et pour la représentation du **Cutoff- $G_{max}$**  des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon  $R_{MT}$ . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces **Cut-off**, tels que  $R_{MT}G_{max} = l_{max}$ , ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour  $R_{MT}G_{max}$ , compris entre 7 et 9. On note aussi qu'il y a deux types de fonctions radiales : les fonctions radiales non relativistes et les fonctions radiales relativistes.

### II.4. Amélioration de la méthode (FP-LAPW) :

L'énergie de linéarisation  $E_l$  est d'une grande importance dans la méthode (FP-LAPW). Puisque, au voisinage de  $E_l$ , on peut calculer l'énergie de bande à une précision très acceptable et dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes.

Cependant, ce n'est pas toujours possible et dans certains cas le choix d'une seule valeur de  $E_l$  ne suffit pas pour le calcul de toutes les bandes d'énergie. On rencontre ce genre de problème par exemple avec les matériaux à orbitales  $4f$  [12-13], ainsi qu'avec les éléments des métaux de transition [14-15]. C'est le problème fondamental de l'état dit de semi-cœur : Un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur.

Cependant, dans les états semi-cœur, il est utile d'utiliser l'un des deux moyens :

- L'usage de fenêtres d'énergies multiples.
- Le développement en orbitales locales.

#### II.4.1. Les fenêtres d'énergie multiple :

Parmi les méthodes utilisées pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie  $E_l$ , cette procédure de traitement est illustrée dans la (Figure II.2).

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

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence [16].

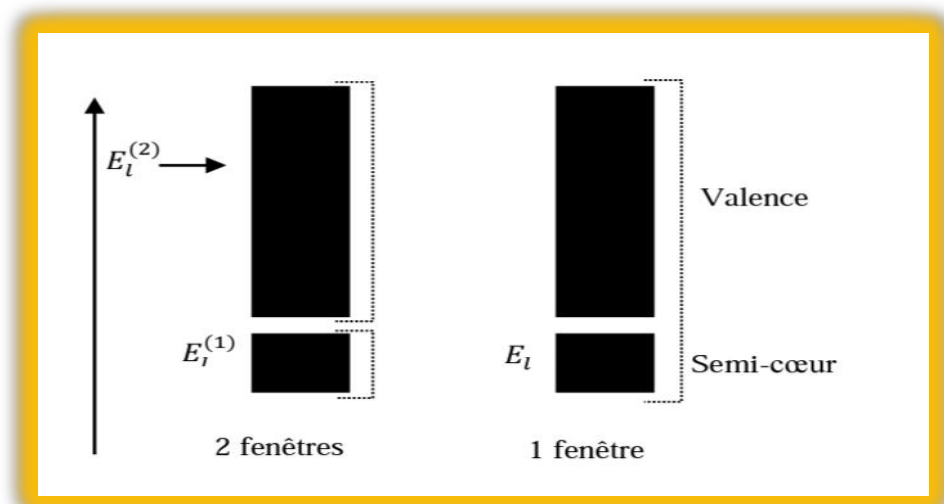


Figure II.2 : Les fenêtres d'énergies multiples.

#### II.4.2. Développement en orbital local :

Le développement de la méthode FP-LAPW consiste en une modification des orbitales locales de sa base afin d'éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie. Takeda [17], Smrcka [18], Petru [19], Schanghnessy [20] et Singh [21] proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\Psi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + \dot{U}_l(r)B_{lm}(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad (\text{II-8})$$

Où

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

#### II.4.3. Méthode LAPW+LO :

Une orbitale locale est définie pour un ' $l$ ' et un ' $m$ ' donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes équivalents et inéquivalents étant Considérés). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà d'un traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [22] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée de l'une des de ces fonctions par rapport à l'énergie :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \mathbf{0} & r > R_{MT} \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II-9})$$

Où les coefficients  $C_{lm}$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  définis Précédemment.

Cette amélioration est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation qui est basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette nouvelle méthode originale une catégorie (série) de composés beaucoup plus larges.

#### II.4.4. Méthode APW+LO:

Le problème rencontré dans la méthode (APW) était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode (LAPW+LO) mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes (APW) et (LAPW+LO) acquièrent toutes deux une limitation importante. Sjösted, Nordström et Singh [23] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui

combine les avantages de la méthode (APW) et ceux de la méthode (LAPW+LO). Cette méthode est appelée « **APW+lo** » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode (APW). Elle consiste à utiliser une base (APW) standard mais en considérant  $U_l(\vec{r})$  Pour une énergie  $E_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

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

- Des ondes planes (APW) avec un ensemble d'énergies  $E_l$  fixées :

$$\Psi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)\vec{r}} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II-10})$$

- Des orbitales locales mais d'un type différent de celui de la méthode (LAPW+LO) :

$$\Psi(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II-10})$$

Dans le calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre  $l$ . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [24].

## II.5. Le code Wien2k:

Historiquement, Wien2k a été développé par Peter Balha et Karlheinz Schwartz [25] de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN97, WIEN2K.

Une application réussie de la méthode (FP-LAPW) est le programme Wien2k, Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [26-27], les minéraux, les surfaces des métaux de transition [28], les oxydes non ferromagnétiques [29] et même les molécules [30].

Le code Wien2k [31] est constitué en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT. Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du Wien2k sont illustrés dans le diagramme suivant (**Figure II.3**).

- **NN** : C'est un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.
- **LSTART** : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bandes, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.
- **SYMMETRY** : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.
- **KGEN** : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.
- **DSTART** : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

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

- **LAPW0** : Génère le potentiel à partir de la densité.
- **LAPW1** : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** : Calcul les densités de valence.
- **LCORE** : Calcul les états du cœur et les densités.
- **MIXER** : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :

- **OPTIMISE** : détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.
- **TETRA** : calcule la densité d'état totale et partielle.
- **SPAGHETTI** : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.
- **OPTIC** : calcule les propriétés optiques.
- **XSPEC** : calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X. Les différents processus de calcul sont illustrés sur le diagramme de la **Figure II.3**.

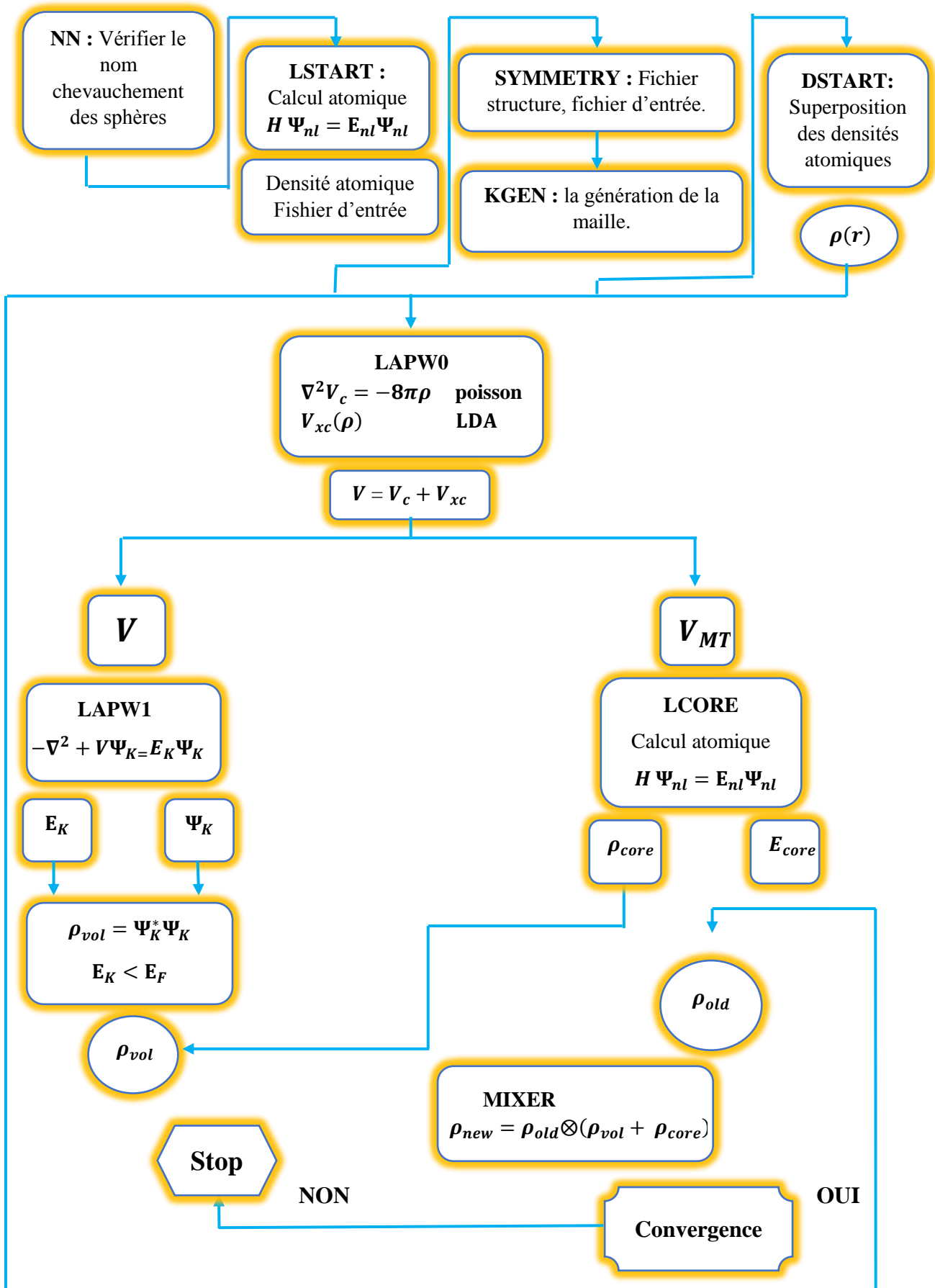


Figure II.3 : L'organigramme des programmes du code WIEN2K.

**Références :**

- [1] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz. *Comp. Phys. Commun.* 59, 399(1990).
- [2] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [3] M. B. Kanoun, Thèse de doctorat, université de Tlemcen (2004).
- [4] O. Andersen, *Phys. Rev. B*, vol. 12, p. 3060, (1975).
- [5] M. B. Kanoun. These de doctorat. Univesité de Tlemcen. (2004).
- [6] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B*12, 3060 (1975).
- [7] D. D. Koelling and G. O. Arbman, *J. Phys. F* 5, 2041 (1975).
- [8] M. B. Kanoun, First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN: Mn and GaN: Mn systems, Thèse, Univesité de Tlemcen, (2004).
- [9] J.M. Thijssen, Delft University of Technology, Computational Physics, Cambridge University press (1999).
- [10] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by step introduction (Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, K. U. Leuven, Belgium), ISBN 90- 807215-1-4, (2002).
- [11] M. Abderrahmane. Mémoire Master, UNIVERSITE Dr. TAHAR MOULAY SAID (2013).
- [12] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 44, 7451 (1991).
- [13] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42, 8858 (1990).
- [14] D. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* 43, 1441 (1991).
- [15] D. J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 46, 5849 (1992).
- [16] ***T. Takeda, J. Phys. F 9, 815 (1979).***
- [17] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* 5, 661 (1979).
- [18] L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* 34, 694 (1984).
- [19] J. Petru and L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* 35, 62 (1985).
- [20] G. R. Evans, M. I. Drby, *J. Phys. F* 14, 1671 (1987).
- [21] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 43, 6388 (1991).
- [22] D.Singh, *Phys. Rev. B*43, pp. 6388-6392 (1991).
- [23] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* 114, 15 (2000).
- [24] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 44, 7451 (1991).
- [25] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
- [26] P. Blaha and K. Schwarz, *Hyperf. Interact.* 52, 153 (1989).
- [27] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* 75, 3545 (1995).
- [28] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 42, 2051 (1990).
- [29] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, *Am. Mineralogist* 81, 545 (1996).

[30] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, ET M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 74, 1387 (1995).

[31] X-G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 81, 1038 (1998).

## *Chapitre III*

---

# *Généralités sur l'hydrogène et les hydrures des métaux des transitions*

---

### **III.1. Introduction :**

L'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique représente une alternative prometteuse, pour remplacer les combustibles fossiles. Il permet d'une part, de réduire les émissions de gaz à effet de serre, et d'autre part de construire une réserve en énergie inépuisable l'hydrogène se trouve partout dans la nature (eau, biomasse, fossiles ...) Cependant, l'hydrogène n'est pas une source primaire, mais un vecteur d'énergie, alors il doit être produit par une autre source primaire. L'hydrogène est produit par reformage à partir des combustibles fossiles (pétrole, charbon ...) ou par dissociation de l'eau (électrolyse), ensuite, il peut être utilisé pour alimenter une pile à combustible ou être brûlé directement dans un moteur à combustion interne. Entre ces deux étapes, l'hydrogène a besoin d'être stocké de façon dense et sécuritaire.

Le stockage représente donc une étape importante pour le développement de l'hydrogène. Plusieurs techniques ont été utilisées, hydrogène liquide, hydrogène sous pression, et jusqu'à présent aucune de ces techniques n'a été satisfaisante, alors on doit se tourner vers d'autres techniques plus rentables comme le stockage solide de l'hydrogène dans les hydrures métalliques.

Mais avant d'entamer la question de stockage de façon détaillée, nous voulons tout d'abord, mettre en avant les atouts et les avantages qu'offre l'hydrogène comme carburant par rapport aux sources utilisées actuellement.

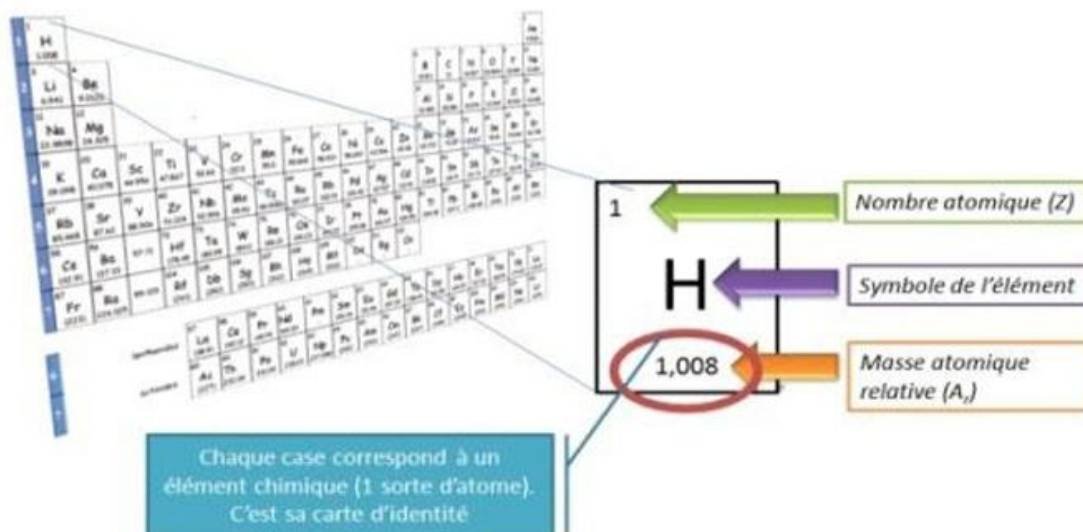
### **III.2. Généralité :**

Les énergies alternatives aux ressources énergétiques fossiles sont devenues un véritable enjeu économique ces dernières années. La raréfaction des réserves, reconnues de plus en plus largement, et les modifications environnementales qui découlent de leur utilisation massive sont les principales contraintes qui obligent gouvernements et industriels à repenser le système énergétique. Parmi les nombreuses sources d'énergie alternatives, l'utilisation de l'hydrogène prend une part importante dans les projets de recherche. Cependant, l'hydrogène, au même titre que l'électricité, est une énergie secondaire. Ce gaz est considéré comme un vecteur énergétique. Même si l'hydrogène est l'élément le plus abondant dans l'univers, il n'existe quasiment pas sous sa forme moléculaire sur la Terre. Il se retrouve lié à d'autres éléments tels que le carbone ou l'oxygène ( $CH_4, H_2O, \dots$ ). Il est nécessaire de le séparer de ces éléments pour l'obtenir à l'état libre. Trois grandes filières de production sont envisageables : l'oxydation de gaz ou de produits organiques d'origine fossile, l'électrolyse de l'eau et la production directe à partir de la biomasse ou par l'utilisation des bactéries.

L'hydrogène est le gaz le plus léger (2 g/mol) et présente une température d'ébullition de seulement 21 K. L'intérêt suscité par l'hydrogène vient de son exceptionnel pouvoir énergétique gravimétrique qui atteint 120 MJ/kg ce qui est deux fois et demi plus important que le pétrole (47

MJ/kg) ou le gaz naturel (50 MJ/kg) [1]. De plus sa combustion avec de l'oxygène ne produit que de la vapeur d'eau ce qui d'un point de vue environnemental est appréciable.

La restitution de l'énergie contenue par l'hydrogène gazeux peut s'effectuer soit directement par un moteur thermique soit par l'intermédiaire d'une pile à combustible.



**Figure III-1** : Le premier élément du tableau périodique, qui est l'hydrogène, et les informations qu'il transporte.

C'est l'atome le plus abondant de l'univers. Il s'est formé au cours des premières secondes du « Big-Bang » qui marque le commencement de l'univers. Il existe 89% de  $H_2$  dans l'univers, c'est le principal constituant du soleil qui n'est autre qu'une énorme boule de gaz chaud : 92% d'hydrogène, 7% d'hélium et 1% d'éléments lourds.

### III.2.1. Les avantages d'hydrogène :

- La basse pollution ; puisque l'hydrogène brûle proprement en produisant seulement de l'eau, et selon la température de la flamme quand brûlé en air, des petites quantités d'oxydes d'azote peuvent être aussi produites. La pollution, cependant, peut être associée à quelques processus de production d'hydrogène.
- Sa contrôlabilité ; car aux températures ambiantes, l'hydrogène réagit extrêmement lentement avec l'oxygène. Les catalyseurs permettent d'ajuster la vitesse de réaction sur une grande gamme s'étendant des flammes à très basses températures à celles intenses.
- Sa sécurité ; malgré sa réputation comme un gaz dangereux, l'hydrogène :
  - Etant le plus léger de tous les gaz, il monte rapidement et se disperse, tandis que des carburants liquides forment des bassins qui étendent le feu.

- Par suite de sa basse masse volumique, un volume donné d'hydrogène contient peu d'énergie et représente ainsi un danger beaucoup plus petit que le gaz naturel ou l'essence (la vapeur de ce dernier contient 20 fois l'énergie de  $H_2$  sur le même volume).
- Une flamme d'hydrogène pure émet peu d'énergie, permettant aux pompiers de rapprocher beaucoup tout près du site d'un feu.
- L'hydrogène est totalement non-toxique et peut inhaler dans la haute concentration.

### **III.2.2. Propriété physico-chimique de l'hydrogène :**

Découvert par le chimiste anglais Henry Cavendish, l'hydrogène doit son nom au français Antoine Lavoisier. Dérivé de la langue grecque, le nom vient des deux mots : hydro = eau, et gène = générateur, donc le mot hydrogène signifie « générateur d'eau ». En effet, l'anglais Cavendish fut le premier chimiste a démontré que, lorsque l'hydrogène et l'oxygène sont combinés, ils forment de l'eau. L'hydrogène est le principal constituant du soleil et de la plupart des étoiles dont l'énergie provient de réactions de fusion thermonucléaire de l'hydrogène, Il est d'ailleurs situé dans la colonne des métaux alcalins dans la classification périodique. Toutefois, comme à l'état naturel il est gazeux, il n'est pas considéré en chimie comme métallique. Parmi les caractéristiques qui font de l'hydrogène un important vecteur énergétique pour le futur :

- (i) l'hydrogène est un élément chimique simple, léger (plus que l'air), stable, peu réactif à température ambiante.
- (ii) il est facile à transporter.
- (iii) il peut être produit en quantités presque illimitées.

L'hydrogène est un gaz très volatil, incolore, inodore, insipide et non-polluant. L'hydrogène, du fait de sa légèreté, est caractérisé par la diffusivité [2]. L'hydrogène est le plus petit des éléments ; son isotope le plus commun est constitué seulement d'un proton et d'un électron. Les propriétés physico-chimiques de l'hydrogène sont données dans le **Tableau III-1**.

---

Numéro atomique : **1**

Masse atomique : **1.007825 g.mol<sup>-1</sup>**

Electronégativité de Pauling : **2,1**

Masse volumique : **0,0899.10<sup>-3</sup> g.cm<sup>-3</sup> à 20°C**

Température de Fusion (à 1bar) : **14K**

Température d'ébullition (à 1bar) : **20.3K**

Rayon atomique (Van der Waals) : **0,12 nm**

Rayon ionique : **0,208 (-1) nm**

Isotopes : **Le deutérium et le tritium (respectivement 1 et 2 neutrons)**

Configuration électronique : **1s<sup>1</sup>**

Energie de première ionisation : **1311 kJ.mol<sup>-1</sup>**

Découverte : **En 1671 par Boyle. Cavendish étudie ses propriétés.**

Abondance : **C'est l'élément le plus abondant de l'univers et le troisième élément le plus abondant sur le globe terrestre**

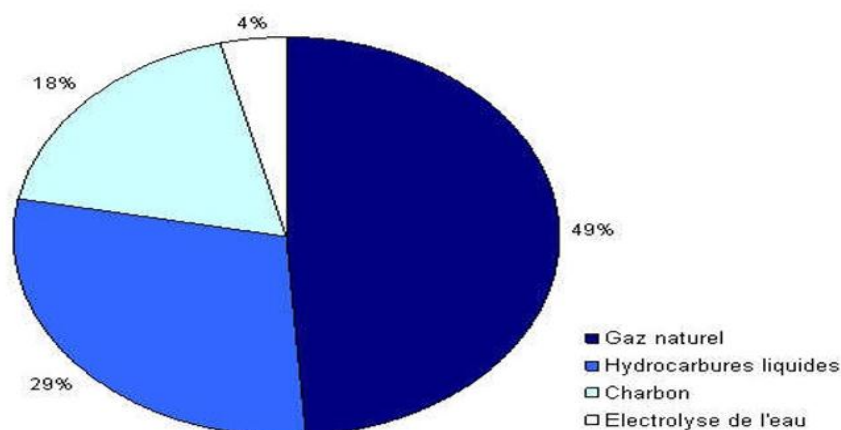
---

**Tableau III-1** : Principales caractéristiques chimiques et physiques de l'hydrogène [3].

### III.3. Production d'hydrogène :

Actuellement, 96% de l'hydrogène est produit à partir des hydrocarbures, en raison tout d'abord de leur intégration dans l'industrie pétrolière qui est l'une des premières consommatrices d'hydrogène (**Figure III-2**). Les autres raisons sont, bien entendu, leur disponibilité actuelle ainsi que leur réactivité chimique et le coût global de production. La matière première prédominante est logiquement le gaz naturel constitué principalement de méthane (de formule chimique  $CH_4$  soit 4 atomes d'hydrogène pour 1 atome de carbone, ce taux d'hydrogène par rapport au carbone est le plus important par rapport à tous les autres hydrocarbures). D'autres hydrocarbures peuvent aussi être utilisés [4].

Les principales voies de production à partir des hydrocarbures retenues au stade industriel passent par la production de syngaz, ou gaz de synthèse, qui est un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone ( $H_2 + CO$ ). Actuellement l'hydrogène est utilisé comme matière première dans l'industrie chimique et pétrochimique. Sa production est donc généralement associée à d'autres unités présentes pour minimiser les coûts énergétiques et matériels. Par exemple dans la production d'ammoniac, le  $CO_2$  issu des étapes précédentes de fabrication d'hydrogène est utilisé pour produire de l'urée à partir de l'ammoniac [4].



**Figure III-2 :** Principales origines de l'hydrogène produit dans le monde.

### III.4. Le stockage d'hydrogène:

L'hydrogène étant un gaz dans les conditions ambiantes de température et de pression, il possède une densité volumique très faible. Il convient donc de le rendre plus dense pour pouvoir le stocker et le transporter dans des volumes raisonnables. Le diagramme de phase de l'hydrogène, présenté sur la figure 1.1, montre que l'hydrogène liquide ne peut être obtenu que dans un domaine de température  $T$  compris entre 10 et 30 K et un domaine de pression  $P$  compris entre 0.1 et 100 bars. Pour le liquéfier il faut une température extrêmement basse et pour le comprimer il faut appliquer des pressions très élevées.

L'hydrogène peut être stocké de trois manières différentes : gazeux, liquide ou solide. Ces trois méthodes de stockage diffèrent par leurs densités volumiques et gravimétriques et aussi par leurs aspects sécuritaires et leurs coûts.

Les différents modes de stockage de l'hydrogène sont donc :

- Sous pression (de 200 à 700 bars).
- Liquéfié ( $T < 20.4$  K).
- Solide : dans des conditions de température et de pression proches de l'ambiante.

#### III.4.1. Stockage sous pression :

La méthode la plus utilisée est le stockage de l'hydrogène sous forme de gaz comprimé. L'hydrogène est contenu dans des réservoirs sous pression de 200 à 700 bars. Plus la pression est élevée, plus la quantité d'hydrogène stocké est grande. L'intérêt de ce mode de stockage réside dans le fait que l'on possède une grande maîtrise de la technologie et que le remplissage est très rapide. En même temps, cette technique présente deux inconvénients :

- ❖ la faible densité volumique.
- ❖ la nécessité de concevoir des réservoirs résistants aux chocs et adaptables aux véhicules pour les applications embarquées.

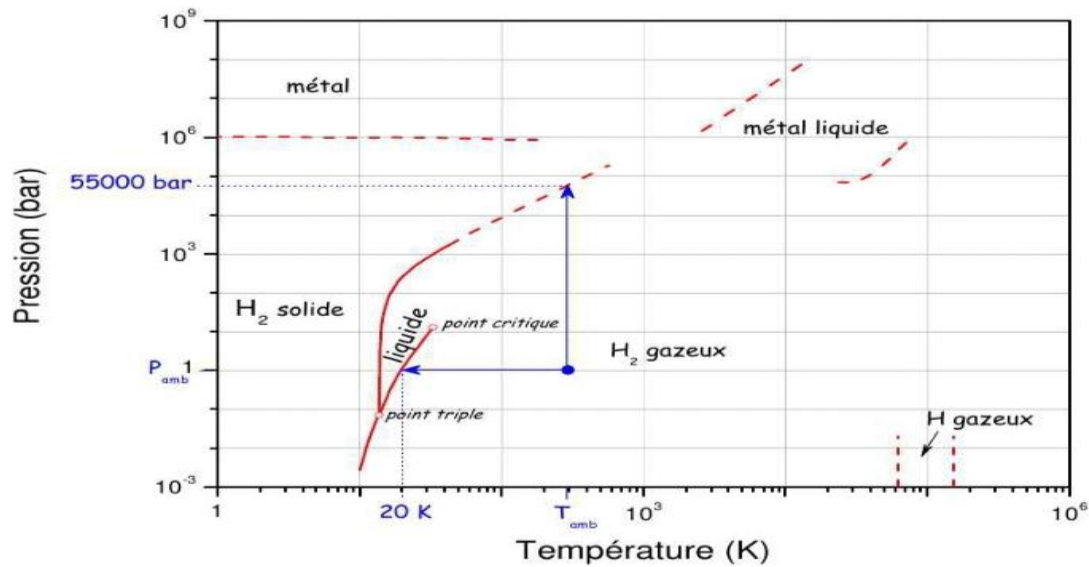


Figure III-3 : Diagramme de phase de l'hydrogène [5]

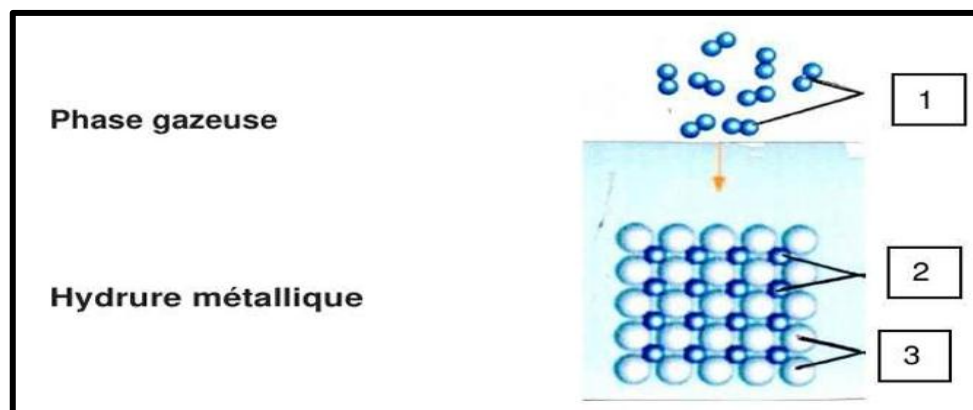
#### III.4.2. Stockage liquide :

C'est le moins coûteux et le plus abouti des procédés pour stocker de grosses quantités de dihydrogène. Pour stocker l'hydrogène à l'état liquide, on le refroidit jusqu'à 20 K ( $-253^{\circ}\text{C}$ ). La technologie est maîtrisée, notamment pour des applications spatiales ou de stockage stationnaire. La capacité volumique est certes importante mais la très faible température reste le problème majeur de cette technique. De plus, l'énergie de liquéfaction est élevée. Les avantages de ce mode de stockage de l'hydrogène sont :

- ❖ Le réservoir nécessite moins de place qu'un réservoir sous pression.
- ❖ Le remplissage est une technique maîtrisée avec des stations-services spécialisées existantes.

#### III.4.3. Stockage solide :

Le stockage d'hydrogène sous forme solide est plus sécuritaire que les méthodes conventionnelles de stockage par compression ou par liquéfaction. Il se fait, généralement sous des pressions de l'ordre de 5 bar, valeur beaucoup plus faible que celle du gaz comprimé et à des températures ambiantes tout en atteignant des densités comparables à celles de



**Figure III-4 :** Modélisation de la chimisorption : 1-molécules d'hydrogène ; 2- atomes d'hydrogène liés aux atomes du métal ; 3-atomes du métal [6].

Ces derniers ont l'avantage de stocker l'hydrogène solide, sous des pressions et températures modérées, l'énergie nécessaire dans ce cas est faible comparée au stockage liquide ou sous pression, et encore les hydrures ont un aspect relativement sécuritaire. En cas de fuite ou de rupture des réacteurs d'hydrogène, l'échappement du gaz d'hydrogène s'arrête tout seul du fait que la désorption de l'hydrogène est endothermique et a besoin de source de chaleur externe pour continuer à désorber.

De nombreux métaux et composés intermétalliques ont la propriété de stocker l'hydrogène avec de bonnes propriétés en termes de sécurité, de rendement énergétique et de stockage à long terme. Cependant, pour pouvoir répondre aux applications, ils doivent présenter une grande capacité, une bonne réversibilité et une grande réactivité.

#### **III.4.4. Stockage par adsorption :**

L'adsorption dans les matériaux poreux. Il s'agit de la physisorption de l'hydrogène (liaisons faibles de type Van der Waals) à basse température (typiquement 77 K) sur des matériaux poreux à grande surface spécifique et présentant des volumes micro ou nanométriques. Les matériaux envisagés sont très variés : charbons actifs [7, 8], nanotubes de carbone [9-10], zéolithes [11], réseaux organométalliques [12]... Les capacités massiques de ces matériaux peuvent atteindre 4,5 % à 77K sous 0,1 MPa pour certains réseaux organométalliques mais ils possèdent en contrepartie une capacité volumique faible en raison de leur densité ce qui ne présente que peu d'intérêt pour les applications mobiles.

#### **III.4.5. Stockage par absorption :**

L'absorption dans les hydrures métalliques. De nombreux métaux, alliages et composés intermétalliques ont la propriété d'absorber réversiblement de grande quantité d'hydrogène dans de bonnes conditions de sécurité, à la température ambiante et à des pressions modérées (0,1-1 MPa). Leur capacité volumique proche de  $100 \text{ g/dm}^3$  est particulièrement intéressante pour l'application mobile malgré une capacité massique limitée par la masse molaire élevée de l'alliage.

### **III.5. Les Hydrures**

Certains métaux ou alliages ont la propriété de réagir avec l'hydrogène et le produit obtenu est appelé hydrure. Un hydrure est donc un composé chimique de l'hydrogène avec d'autres éléments. A l'origine, le terme "hydrure" était strictement réservé à des composés contenant des métaux mais la définition a été étendue à des composés où l'hydrogène a un lien direct avec un

autre élément (l'hydrogène est l'élément électronégatif). La plupart des éléments métalliques forment des hydrures, mais les métaux les plus favorables au stockage de l'hydrogène doivent satisfaire aux critères suivants [13] :

- ❖ Une grande capacité d'absorption de l'alliage.
- ❖ Une enthalpie de formation exothermique peu élevée.
- ❖ Une faible pression d'équilibre pour une température voisine de la température ambiante.
- ❖ Une bonne résistance au vieillissement.
- ❖ Une vitesse de réaction rapide pour assurer un chargement complet en hydrogène.
- ❖ Coût du métal ou de l'alliage utilisé modéré.

Leibowitz et Gibbs [14,15] ont classé les hydrures en trois grandes familles selon les liaisons formées. Ces hydrures sont :

- 1 Les hydrures ioniques où la différence d'électronégativité est très importante. Les hydrures des éléments alcalins ou alcalino-terreux forment cette famille.
- 2 Les hydrures covalents pour les éléments des groupes 11 à 14 du tableau périodique pour lesquels la différence d'électronégativité est faible.
- 3 Les hydrures métalliques pour les éléments des groupes 3 à 10 du tableau périodique ainsi que pour les lanthanides et les actinides.

### **III.6. Les métaux des transitions :**

Les éléments de transition représentent une large fraction de la classification périodique .ils constituent essentiellement le bloc d. leurs métaux et alliages possèdent des propriétés mécanique, électrique, magnétiques remarquables utilisés dans la vie de tous les jours (chrome, cobalt, platine) .ils ont une chimie extrêmement riche ,de multiples degrés d'oxydation ,de nombreux type de liaison ,des complexes moléculaires de structures très variables .ils sont très utilisés pour leur réactivité en catalyse et comme centres actifs en chimie biologique (métalloprotéines ) [16].

Le groupe des métaux rassemble environ soixante –quinze éléments de la table périodique dont il occupe toute la partie gauche. Structurellement, les métaux se définissent comme les éléments comportant moins de quatre électrons sur la couche électronique de valence .comme ces électrons sont facilement perdus pour former l'octet stable, les métaux se caractérisent fondamentalement comme donneurs d'électrons .De cet aspect de leur comportement électronique découlent leurs propriétés physique et chimiques.

Les propriétés physiques des métaux se déduisent de la nature de la liaison métallique et du phénomène de délocalisation électronique , les métaux présentent tous l'éclat métallique sur une coupe fraîche, dû à la réflexion de la lumière sur le nuage d'électrons libres, à l'exception du mercure ,les métaux sont solides à température et à pression normales , en raison de la valeur

élevée de l'énergie de la liaison intermétallique, ils présentent habituellement de bonnes propriétés mécanique, particulièrement la ductilité, qui tiennent à la souplesse de la liaison métallique, ce sont de bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité, cette conduction étant assurée par des électrons libres du gaz électronique, enfin, en solution aqueuse, les métaux donnent naissance à des cations positifs qui apparaissent à la cathode d'un voltamètre.

L'activité chimique des métaux s'explique de même par le caractère de donneurs d'électrons de ces éléments, les métaux sont des réducteurs, donc des éléments facilement oxydables, qui se combinent aux métalloïdes pour donner des sels, ils se combinent facilement avec l'ion hydroxyle  $OH^-$  pour donner des bases, enfin, les métaux se combinent à l'hydrogène pour donner des hydrures, la perte d'un électron par le métal conduisant à la formation d'un ion  $H^-$  non acide[17].

### **III.7.La Structure des métaux de transition hydrure :**

#### **III.7.1.Structure électronique :** configuration de l'état fondamental

On peut définir les éléments de transition comme des éléments à couche d incomplète – dans l'un de leurs états d'oxydation, il y a 5 orbitales d donc 10 éléments par ligne (3d, 4d, 5d).

La configuration électronique de l'état fondamental est indiquée dans les **tableau III-1** ci-dessus pour chaque élément de transition, les configurations électroniques sont le plus souvent  $3d^n4s^2$ ,  $4d^n4s^2$  et  $5d^n4s^2$ . Mais les configurations stabilisées par interaction d'échange (l'état fondamental est l'état de spin maximal) interviennent pour le chrome  $3d^54s^1$ . ce que l'on traduit souvent par : un niveau d'énergie à moitié rempli ou totalement rempli a une très grande stabilité. Mais il existe des cas plus nombreux "d'exceptions" en  $5s^1$  dans la deuxième ligne.

D'une façon générale, les orbitales d sont accessibles et participent à l'établissement de "liaison de coordination". L'énergie du champ des ligands est extrêmement importante pour la réactivité et les propriétés des éléments de transition. Les bons nombres quantiques pour décrire l'état fondamental des éléments de transition sont L et S mais le couplage spin-orbite augmente avec Z [18].

élément	Symbole/numéro atomique	Configuration électronique	Degrés,d'oxydation principaux	Abondance(croûte terrestre /ppm*)
Première ligne (3d)				
chrome	Cr 24	[Ar]3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	de+2à+6	122.21éme
cobalt	Co 27	[Ar] 3d <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	de+2à+5	29.30 éme
Troisième ligne (5d)				
platine	Pt 78	[Xe]5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>	0, +2, de+4à+6	10 <sup>-2</sup>

**Tableau III-2:** Configuration électronique de l'état fondamental.

### III.7.2.Structure magnétisme :

Les métaux de transition comportent des métaux ferromagnétiques (Fe, Co,...) et des alliages magnétiques très utilisés.

Les ions éléments de transition possèdent des propriétés magnétiques tout à fait remarquables qui tiennent à leur structure électronique .le terme de l'état fondamental de l'ion libre peut être trouvée grâce aux trois règles de Hund les termes sont déterminées par les répulsions

Interélectriques. Le terme fondamental est  $L^{2S+1}$  (plus grand S et plus grand L des termes possibles, règles de Hund N°1 et 2).en introduisant le couplage spin –orbite, l'état  $L_J^{2S+1}$  le plus stable est celui de Jminimum pour une couche  $d^n$  avec  $n \leq 5$  et celui de J maximum pour une couche  $d^n$  avec  $n \leq 5$  (règle de Hund N°3).on peut décrire les propriétés magnétiques par le moment magnétique  $m_e = g[J(J + 1)]^{1/2}$  (exprime en magnéton de Bohr) avec  $g = 1 + J(J+1) + S(S+1) - L(L+1) / [2J(L + 1)]$  .

Cependant, pour de nombreux complexes, le moment orbital L est bloqué (par la levée de dégénérescence des orbitales d ( $xy$  et  $x^2 - y^2$ ).le moment magnétique s'exprime alors en fonction du seul spin S,  $m_e = g[s(s + 1)]^{1/2}$ .

Le couplage spin-orbite augmente avec Z et la descroction en terme de L et S (couplage Russell-Saunders devient moins valide au profit du couplage j-j.

Pour le complexe haut spin  $\{[M(H_2O)_6]^{2/3+}, (M = Cr, Mn, Fe, Co)\}$ , bas spin  $\{[M(CN)_6]^{3/4-}, [Fe(O - Phenantroline)_3]^{2+}\}$  ou à transition de spin  $\{[Fe(O - Phenantroline)_2(NCS)_2]^{0}\}$ , voir ci-dessus ).

Les complexes polynucléaires présentent des propriétés magnétiques originales qui sont partie intégrante d'une discipline en développement, le magnétisme moléculaire. Pour le magnétisme des alliages avec les lanthanides.

### **III.7.3. Propriétés structurales :**

Ayant une symétrie essentiellement sphérique, presque tous les éléments de transition cristallisent avec des structures à coordinence élevée (hexagonal compact, cubique à faces centrées, cubique centré). Ils forment soit entre eux, soit avec d'autres métaux des solutions solides, continues ou non, selon leurs structures et leurs rayons atomiques. La nature des phases intermétalliques susceptibles d'apparaître découle des règles de Hume-Rothery, en considérant comme nul le nombre d'électrons de valence des groupes du fer et du platine.

Hydrures, borures, carbures et nitrures des éléments de transition correspondent généralement à des phases d'insertion de l'élément léger dans le réseau métallique.

Les éléments de transition forment avec l'oxygène et les halogènes de nombreux composés binaires ou ternaires. Le réseau anionique imposant la structure par suite de la forte covalence des liaisons, il n'est donc pas surprenant d'observer l'existence de séries isostructurales pour ces composés (les oxydes MO sont tous de type NaCl alors que les sulfures correspondants appartiennent souvent au type NiAs). Ces séries s'avèrent importantes pour les applications industrielles dans la mesure où elles permettent de moduler à la demande les propriétés du matériau considéré.

La coexistence en proportions variables d'ions de valences différentes autorise la formation de larges domaines de non-stœchiométrie et rend possible l'insertion éventuelle d'impuretés étrangères au réseau d'hôte (lasers). Elle explique également les remarquables propriétés catalytiques des éléments de transition et de leurs composés.

**Références:**

- [1] Handbook of Chemistry and Physics. (1988-1989).
- [2] C. I (Petrache) STAN, thèse de doctorat Phases et nouveaux composés à base de magnésium pour le stockage de l'hydrogène (2008).
- [3] Lenntech, Purification et traitement de l'eau Holding B.V.
- [4] D. TIGREAT. Les techniques de production de l'hydrogène et les risques associés, Institut national de l'environnement industriel et des risques, Rapport d'étude N° DRA089531307833 B 15 (2008).
- [5] W. Leung, N. March, H. Motz, Phys. Lett. A 56, 425 (1976).
- [6] F. Lamari, P. Malbrunot, C. Lamy, Stockage de l'hydrogène dans les solides, AFHYPAC 111 (2014).
- [7] Nijkamp, M.G., et al., Hydrogen sorption using physisorption-materials demands. Applied Physics, A72: p. 612-623, (2001).
- [8] Challet, S., et al., Hydrogen adsorption in microporous alkali-doped carbons (activated carbon and single wall nanotubes). Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2004. 65: p. 541-544.
- [9] Panella, B., M. Hirscher, and S. Roth, Hydrogen adsorption in different carbon nanostructures. Carbon, In press (2005).
- [10] Challet, S., et al., D2 adsorption in potassium-doped single-wall carbon nanotubes: a neutron diffraction and isotherms study. Chemical Physics Letters, 377(5-6): p. 544–550, (2003).
- [11] Langmi, H.W., et al., Hydrogen adsorption in zeolites A, X, Y and RHO. Journal of Alloys and Compounds, 356-357: p. 710–715, (2003).
- [12] Rosi, N.L., et al., Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. Science, 300 : p. 1127-1129, (2003).
- [13] Y. Bouhadda, A. Rabehi, Stockage de l'hydrogène par les nouveaux matériaux, Bulletin des énergies renouvelables, 20 (2006).
- [14] G. G. Libowitz, the Solid-State Chemistry of Binary Metal Hydrides, Ed. W.A. Benjamin, Inc, New-York (1965).
- [15] T. R. P. Gibb Jr., Primary Solid Hydrides, Progress in Inorg. Chem, Ed. Interscience Publishers, Inc, New-York (1965).
- [16] <http://old.iupac.org>
- [17] Encyclopaedia Universalis –contact-Mentions légales, Encyclopaedia Universalis France (2021).
- [18] W.S.Fyfe, Gechemistry, Oxford University Press, (1974).

## *Chapitre IV*

---

---

### *Résultats et discussion*

---

---

### IV.1.Introduction :

Un hydrure est un composé chimique de l'hydrogène avec d'autres éléments. A l'origine le terme « hydrure » était strictement réservé à des composés contenant des métaux mais la définition a été étendue à des composés où l'hydrogène a un lien direct avec un autre élément, où l'hydrogène est l'élément électronégatif [1].

Un hydrure est un composé binaire de formule «  $E_xH_y$  » issu de la combinaison d'un élément E et de l'hydrogène. En fonction de l'élément « E » (caractère métallique et électronégativité), un hydrure peut être : ionique, métallique ou covalent l'hydrogène est produit à partir des hydrocarbures, en raison tout d'abord de leur intégration dans l'industrie pétrolière qui est l'une des premières consommatrices d'hydrogène [2]

Certains métaux de transitions forment des hydrures avec du tableau périodique.

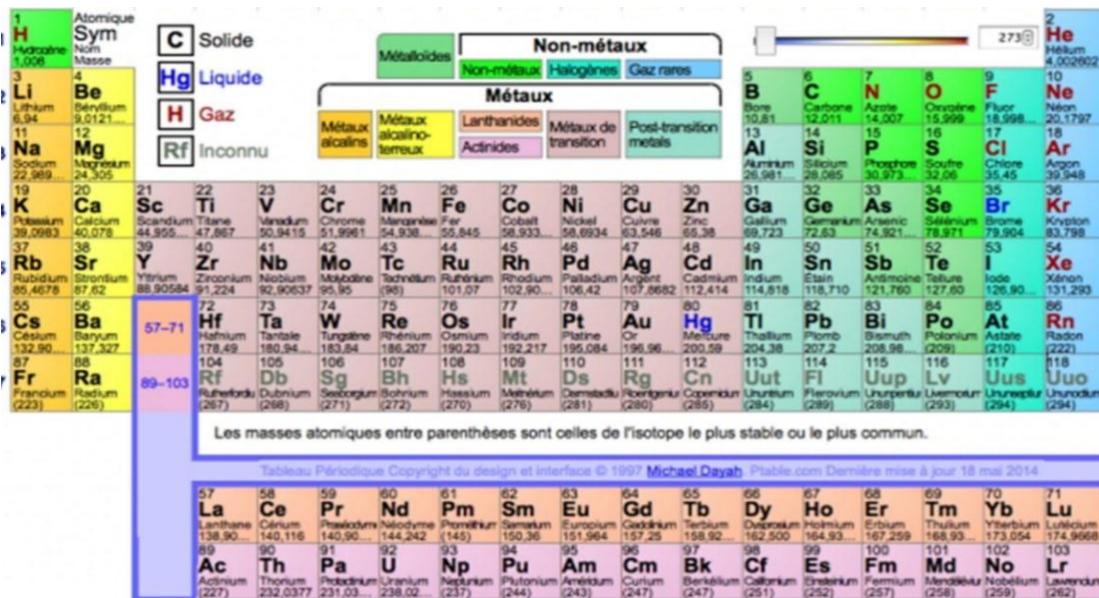


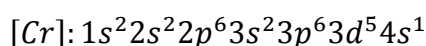
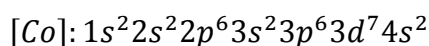
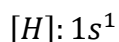
Figure IV-1 : Tableau périodique des éléments

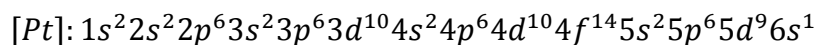
Dans ce chapitre, nous étudions les hydrures des métaux des transitions :

- Cobalt **CoH**, chrome **CrH**, platine **PtH**

L'objectif de ce chapitre est l'étude des propriétés structurales telles que (le paramètre du réseau, le module de compressibilité, et sa dérivée...), les propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle), des hydrures XH (X=Co, Cr, Pt)

La configuration électronique de chaque élément est :





## IV.2. La structure cristalline des composés XH (X=Co, Cr, Pt) :

❖ Le mono hydruure CoH, CrH et PtH se cristallisent dans les conditions ambiantes dans la structure cubique à face centrées et un deux phase, la structure cubique à face centrées NaCl (cfc –NaCl) et cubique à faces centrées ZnS (cfc-ZnS), avec un groupe d'espace dans la phase NaCl (225) Fm-3m et dans la phase ZnS (216) F-43m. Les atomes se trouvent dans les positions illustrées dans le **Tableau VI-1**.

Les composés	Les positions atomiques	Les approximations	
	La phase	GGA	LDA
CoH	NaCl	Co:0,0,0 H:0.5,0,0	Co:0,0,0 H:0.5,0,0
	ZnS	Co:0,0,0 H:0.25,0.25,0.25	Co:0,0,0 H:0.25,0.25,0.25
CrH	NaCl	Cr:0,0,0 H:0.5,0,0	Cr:0,0,0 H:0.5,0,0
	ZnS	Cr:0,0,0 H:0.25,0.25,0.25	Cr:0,0,0 H:0.25,0.25,0.25
PtH	NaCl	Pt:0,0,0 H:0.5,0,0	Pt:0,0,0 H:0.5,0,0
	ZnS	Pt:0,0,0 H:0.25,0.25,0.25	Pt:0,0,0 H:0.25,0.25,0.25

**Tableau IV-1** : Les positions atomiques pour les hydruures XH(X=Co, Cr, Pt)

❖ La représentation schématique de cette structure est comme suit :

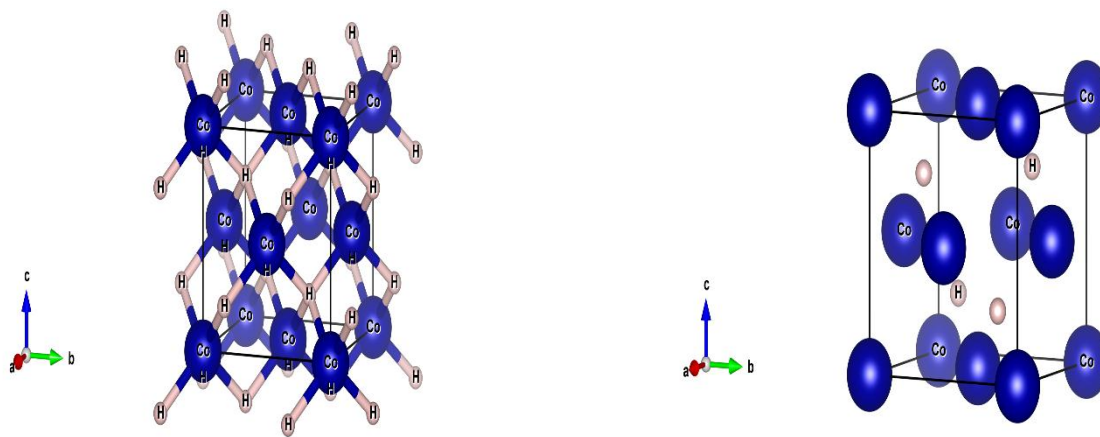


Figure (IV-2-a) : La structure cristalline du CoH phase ZnS.

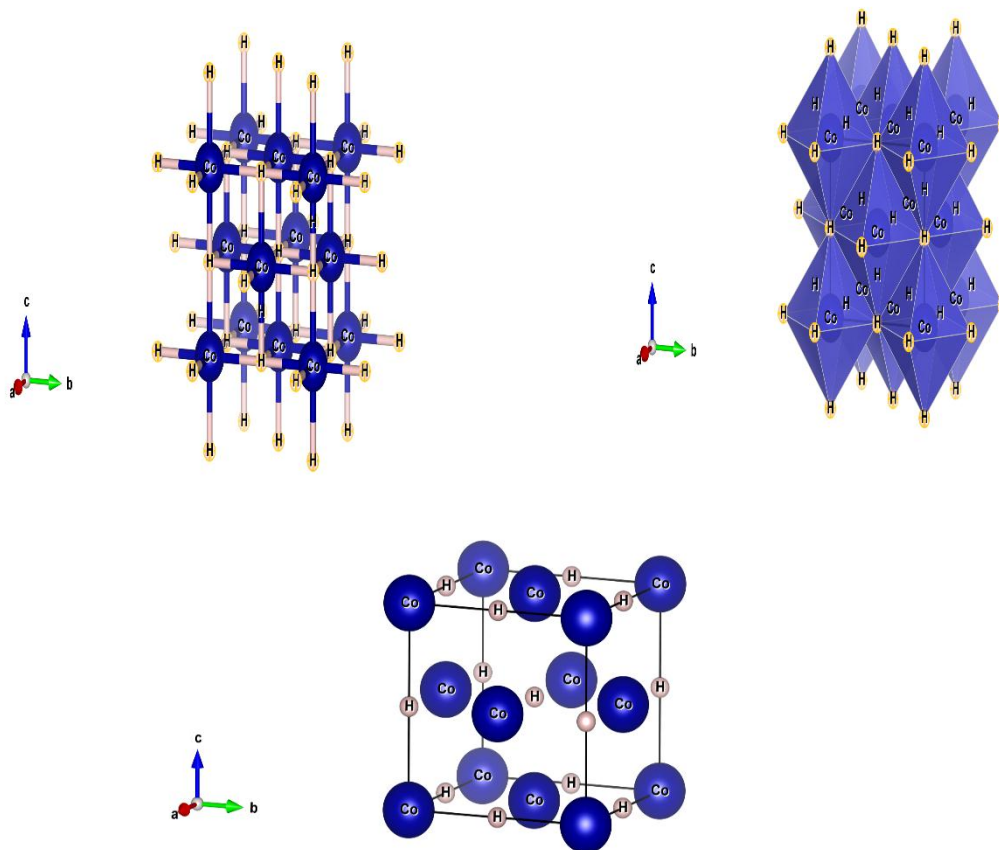


Figure (IV-2-b) : La structure cristalline du CoH phase NaCl.

### IV.3. Détails de calculs :

La première étape dans ce calculs en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel totale (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code Wien2k [3]

Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre des approximations suivantes :

- ❖ L'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) paramétrées par Perdew et Wang [4].

- ❖ L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) paramétrées par Perdew, Burke et Ernzerhof [5].

Pour améliorer les gaps énergétiques :

- ❖ L'approximation mBJ (modified Becke - Johnson) [6].

Dans la méthode FP-LAPW, la cellule unitaire est divisée en deux régions :

- Les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome de rayon RMT.
- La région interstitielle (la région qui reste).

Dans ce calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres d'entrée. La densité de charge et le potentiel ont été développés sur les harmoniques sphériques multiplié par les fonctions radiales autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-Tin et en ondes planes dans la région interstitielle  $G_{max}$

Pour chaque calcul, nous précisons les paramètres importants suivants :

- ❖ Les rayons des sphères Muffin-Tin ( $R_{MT}$ ), donnés en unités atomiques en Angstrom ( $\text{Å}$ ).

- ❖ Le paramètre de coupure  $R_{MT} * K_{max}$ , avec  $R_{MT}$  est le rayon moyen des sphères Muffin-Tin et  $K_{max}$  la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres. Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres d'énergie, les fonctions d'onde dans la région interstitielle ont été augmentées dans les ondes planes avec une coupure  $R_{MT} * K_{max}$ . Le nombre de points k considéré dans la zone de Brillouin, Les valeurs optimisées que nous avons utilisées pour la suite de nos calculs sont représentés sur le **Tableau (IV-2)**.

Les composés	La phase	Approximation	$R_{MT}K_{MA}$	$K_{POINT}$	$G_{MAX}$	Energie de separation	RMT Co,Cr,Pt	RMT H
CoH	NaCl	GGA	8	700	20	-6	2.26	1.22
		LDA	8	800	20	-6	2.26	1.22
	ZnS	GGA	9	800	24	-8	1.90	1.03
		LDA	9	800	24	-8	1.90	1.03
CrH	NaCl	GGA	8	800	20	-6	2.31	1.24
		LDA	8	800	20	-6	2.31	1.24
	ZnS	GGA	9	800	24	-6	1.81	0.98
		LDA	8	800	24	-6	2.02	1.09
PtH	NaCl	GGA	8	900	18	-6	2.50	1.40
		LDA	8	900	18	-6	2.50	1.40
	ZnS	GGA	9	800	22	-8	1.86	1.00
		LDA	9	800	22	-8	1.86	1.00

**Tableau IV-2** : Les valeurs de  $R_{MT} * K_{max}$ ,  $k_{points}$ ,  $R_{MT}$  utilisées dans les calculs pour les hydrures XH (X= Co, Cr et Pt) dans la phase NaCl et ZnS

#### IV.4. Les propriétés structurales et transition de phase :

##### IV.4.1. Détermination des paramètres structuraux des composés XH(X=Co, Cr, Pt) :

L'étape la plus importante dans un calcul est la détermination des propriétés d'un matériau donné à partir de sa structure à l'échelle microscopique. Ces propriétés sont les paramètres de la maille (a, b et c), le module de compressibilité B et sa dérivée  $B'$ , l'énergie totale a été calculée en fonction du volume, la courbe obtenue a été ensuite interpolée par l'équation d'état de **Murnaghan** [7] donnée par :

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

Où  $E_0$  et  $V_0$  sont l'énergie et le volume d'équilibre, B et  $B'$  sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression.

❖ Le module de compressibilité est donné par :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (IV-2)$$

❖ La dérivée du module de compressibilité est donnée par :

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

#### IV.4.2. Les paramètres de maille des hydrures des métaux de transition :

Nous nous référons dans l'estimation de l'exactitude et la fiabilité des paramètres de mailles des composés étudiés aux données énumérées dans le tableau **Tableau IV-3** et certaines autres valeurs qui seront présentées ultérieurement.

Metal	Rocksalt-NaCl	Fluorite-CaF <sub>2</sub>
Sc	4.43	4.69 (4.78)
Ti	4.10	4.34 (4.44)
V	3.87	4.13 (4.27)
Cr	3.71	4.01 (3.86)
Mn	3.62	3.95
Fe	3.59	3.92
Co	3.60	3.92
Ni	3.64 (3.72)	3.98
Cu	3.79	4.20
Zn	4.15	4.48

**Tableau IV-3** : Paramètres de mailles des hydrures de métaux de transition dans la structure NaCl pour monohydrures et dans la structure fluorite CaF<sub>2</sub> dans le cas des dihydrures. [20] Les valeurs entre parenthèses correspondent aux résultats expérimentaux.

#### IV.4.3. Energie totale :

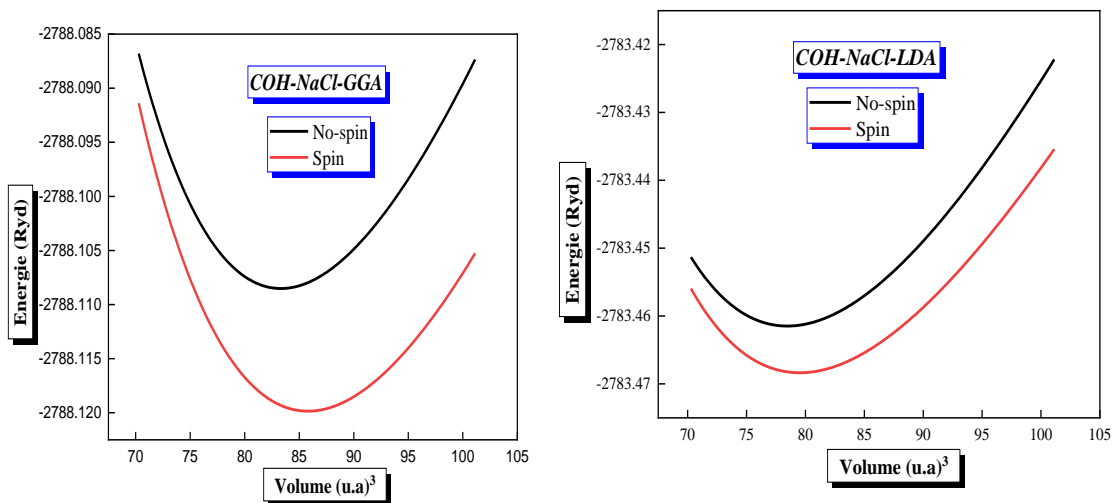
Dans les **Figures (IV-3-(a.b.c) et IV-4-(a.b.c) et IV-5-(a.b.c))** ci-dessous nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les hydrures CoH, CrH et PtH dans les deux phases NaCl et ZnS avec le spin polarisé et du spin non polarisé

Nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que les constantes du réseau, module de compressibilité (B) en GPa, la dérivée (B' ) et l'énergie (E<sub>0</sub>) en Ry à l'équilibre en utilisant la LDA et GGA de XH (X= Co, Cr et Pt) dans le **Tableau (IV-4-(a.b), (IV-5-(a.b), (IV-6-(a.b))**.

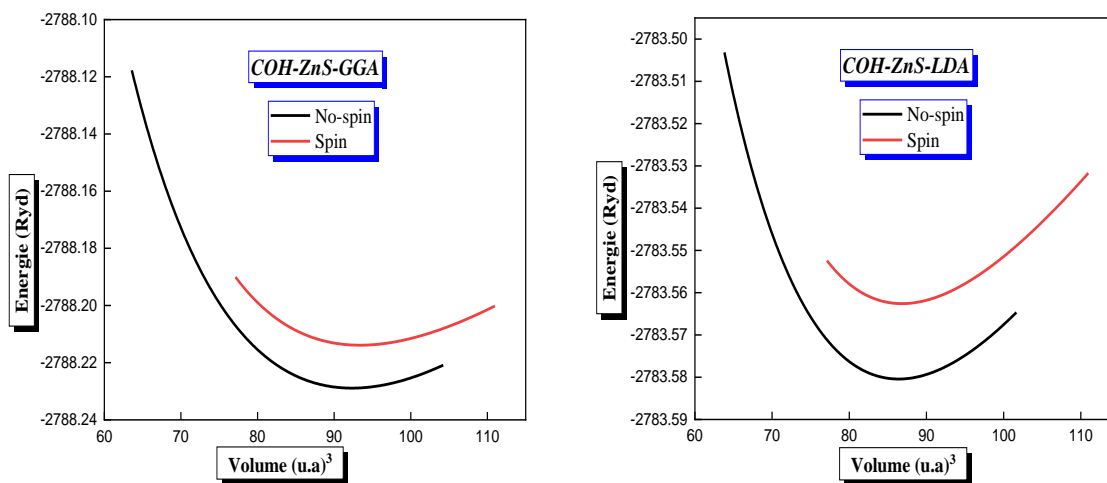
##### IV.4.3.1. Le monohydrures de cobalt CoH :

La **Figure (IV-3-a)** représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille unitaire de l'hydrures de cobalt dans la structure NaCl en se basant sur la LDA et GGA. Dans ces figures, nous représentons simultanément les résultats des calculs non magnétiques et

ferromagnétiques. Ces deux courbes montrent d'une part que les calculs établis par la GGA et la LDA donnent des valeurs très proches pour l'énergie totale de l'état d'équilibre.



**Figure IV-3-a :** La variation de l'énergie en fonction du volume du composé **CoH** dans la phase **NaCl** calculée par GGA et LDA.



**Figure IV-3-b :** La variation de l'énergie en fonction du volume du composé **CoH** dans la phase **ZnS** calculée par GGA et LDA.

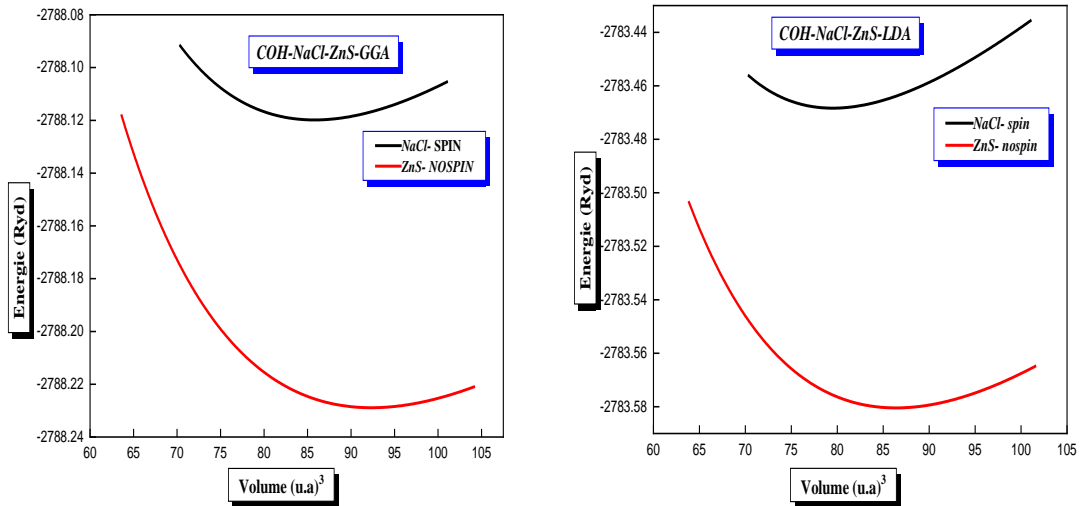


Figure IV-3-c : La variation de l'énergie en fonction du volume du composé CoH dans les deux phases (NaCl- ZnS) calculée par GGA et LDA pour l'état plus stable.

Le composé		Les grandeurs dans phase ZnS			
		SPIN		NO-SPIN	
Les approximations		GGA	LDA	GGA	LDA
		CoH	$a$ ( $Å$ )	3.8110	3.7196
$V_0$	93.3770		86.8202	92.3331	86.3938
B (GPa)	167.7669		215.6043	187.8199	224.7622
$B'$	4.8332		5.0694	4.0178	4.0663
$E_{min}$ (Ry)	-2788.213881		-2783.562589	-2788.228897	-2783.580428
$a$ ( $Å$ ) th	3.8849		3.7654	3.8485	3.7453
$E_{min}$ (Ry)th	-2788.023672		-2783.362498	-2788.002450	-2783.354644

Tableau IV- 4(a) : Les propriétés structurales du CoH, Les constantes du réseau  $a$ , le module de compressibilité  $B$ , sa dérivé  $B'$  et l'énergie totale minimale  $E_{min}$  calculées par GGA et LDA dans la phase ZnS.

Le composé		Les grandeurs de la phase NaCl			
		SPIN		NO-SPIN	
Les approximations		GGA	LDA	GGA	LDA
		CoH	a ( $A^\circ$ )	3.7049	3.6122
$V_0$	85.7960		79.5145	83.3122	78.5025
B (GPa)	207.1851		261.7432	228.2962	280.7237
$B'$	4.2663		5.1277	4.3786	4.8230
$E_{min}(Ry)$	-2788.119852		-2783.468354	-2788.108515	-2783.461470
a ( $A^\circ$ ) th	3.7436		3.6869	3.7501	3.6648
$E_{min}(Ry)$ th	-2788.043454		-2783.377062	-2788.015337	-2783.369511

**Tableau IV- 4(b)** : Les propriétés structurales du **CoH**, Les constantes du réseau a, le module de compressibilité B, sa dérivé  $B'$  et l'énergie totale minimale  $E_{min}$  calculées par GGA et LDA dans la phase NaCl.

On remarquera que le volume à l'équilibre donné par la GGA est plus petit que celui de la LDA, par conséquent il est de même pour le paramètre de maille. Ceci est en accord avec les données de la littérature, qui révèlent que la LDA sous-estime les paramètres de maille. La **Figure (IV-3-b)** montre des courbes similaires que le monohydure de cobalt est non magnétique, comparant les résultats des deux structures **Figure (IV-3-c)**, on relève que le cobalt est plus stable dans la structure ZnS.

Les paramètres de maille de structure ZnS calculé à partir du volume de maille unitaire a l'équilibre donne les valeurs calculées respectivement par la LDA  $a = 3.7135 A^\circ$  et par la GGA  $a = 3.7967 A^\circ$ , comparées à la valeur rapportée dans les données **tableau IV-3**.  $a = 3.60 A^\circ$ , l'écart entre ces valeurs représente environ 3.05% (dans la LDA).

**[8]** : On remarquera que le volume à l'équilibre donné par la LDA est plus petit que celui de la GGA, par conséquent il est de même pour le paramètre de maille. Ceci est en accord avec les données de la littérature, qui révèlent que la LDA sous-estime les paramètres de maille, ce qui signifie qu'à l'équilibre l'hydru de cobalt est plus stable dans la structure NaCl est ferromagnétique.

Les énergies totales (non magnétiques et ferromagnétiques) du **CoH** dans les structures cfc-NaCl et cfc-ZnS et les paramètres de maille correspondants, calculés dans les approximations LDA et

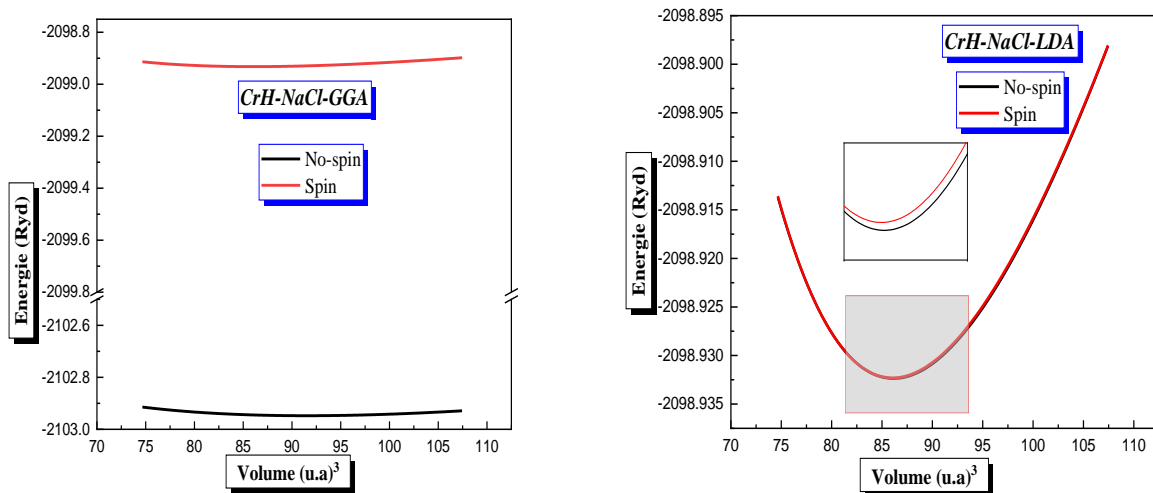
GGA sont présentés dans le **Tableau IV-4(a, b)**. On remarque que les valeurs du paramètre de maille(a) calculées sont très proches de la valeur donnée dans le **Tableau IV-3** «  $a=3.60\text{\AA}$  ». L'interprétation des énergies totales viendra dans la section suivante, par la comparaison des tendances des énergies totales entre les différents monohydrures.

\*la comparaison entre les deux thèses :

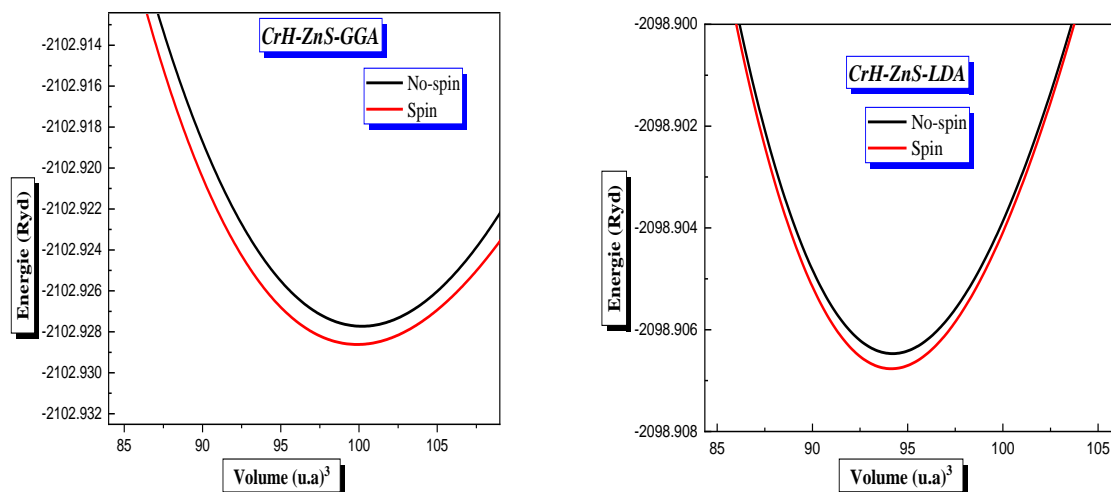
La différence entre les deux thèses est due aux différentes méthodes calculées, la thèse de Béjiaa [8] utilise pour la méthode de l'onde sphérique augmentée (ASW), et les courbes sont ajustées à l'aide de la fonction de Birch [9], mais nous avons utilisé dans cette thèse la méthode de l'onde plane linéarisée (LAPW)[10], et utilise de la fonction de Murnaghan [7].

#### IV.4.3.2. Le monohydrure de chrome CrH :

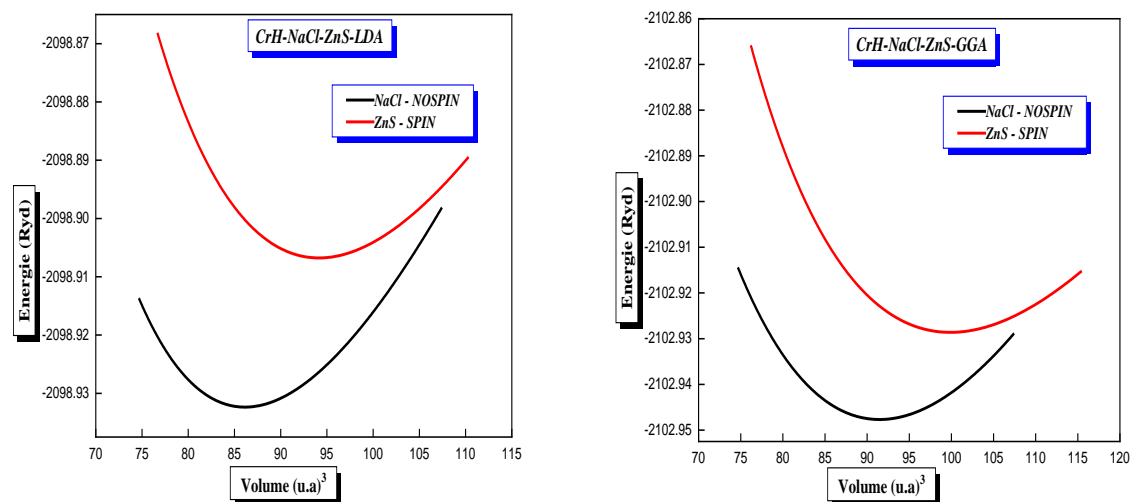
La **Figure (IV-4-a)** représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille unitaire de l'hydrure de cobalt dans la structure NaCl en se basant sur la LDA et GGA. Dans ces figures, nous représentons simultanément les résultats des calculs non magnétiques et ferromagnétiques. Ces deux courbes montrent d'une part que les calculs établis par la GGA et la LDA donnent des valeurs très proches pour l'énergie totale de l'état d'équilibre.



**Figure IV-4-a** : La variation de l'énergie en fonction du volume du composé **CrH** dans la phase **NaCl** calculée par GGA et LDA.



**Figure IV-4-b :** La variation de l'énergie en fonction du volume du composé  $\text{CrH}$  dans la phase  $\text{ZnS}$  calculée par GGA et LDA.



**Figure IV-4-c :** La variation de l'énergie en fonction du volume du composé  $\text{CrH}$  dans les deux phases ( $\text{NaCl-ZnS}$ ) calculée par GGA et LDA pour l'état plus stable.

Le composé		Les grandeurs de la phase NaCl			
Les approximations		SPIN		NO-SPIN	
		GGA	LDA	GGA	LDA
CrH	a (Å)	3.7086	3.7087	3.7849	3.7098
	$V_0$	86.0560	86.0568	91.4766	86.1386
	B (GPa)	279.3709	279.3466	243.5436	277.6011
	$B'$	4.4840	4.4818	2.8255	4.2728
	$E_{min}(Ry)$	-2098.932305	-2098.932306	-2102.947686	-2098.932366
	a (Å) th	3.8215	3.7557	3.8379	3.7715
	$E_{min}(Ry)$ th	-2102.928663	-2098.866672	-2102.880531	-2098.866314

**Tableau IV- 5(a)** : Les propriétés structurales du **CrH**, Les constantes du réseau a, le module de compressibilité B, sa dérivé  $B'$  et l'énergie totale minimale  $E_{min}$  calculées par GGA et LDA dans la phase NaCl.

Le composé		Les grandeurs dans phase ZnS			
Les approximations		SPIN		NO-SPIN	
		GGA	LDA	GGA	LDA
CrH	a (Å)	3.8975	3.8223	3.9015	3.8213
	$V_0$	99.8863	94.2115	100.1952	94.1417
	B (GPa)	205.5839	237.8468	228.7789	240.2009
	$B'$	3.9751	4.1096	2.0965	4.2919
	$E_{min}(Ry)$	-2102.928617	-2098.906470	-2102.927727	-2098.906767
	a (Å) th	3.8125	3.7392	3.8165	3.7696
	$E_{min}(Ry)$ th	-2102.896021	-2087.871714	-2098.872306	-2102.894983

**Tableau IV- 5(b)** : Les propriétés structurales du **CrH**, Les constantes du réseau a, le module de compressibilité B, sa dérivé  $B'$  et l'énergie totale minimale  $E_{min}$  calculées par GGA et LDA dans la phase ZnS.

On remarquera que les énergies de l'état d'équilibre donné par la GGA est plus petit que celui de la LDA, par conséquent il est de même pour le paramètre de maille. Ceci est en accord avec les données de la littérature, qui révèlent que la LDA sous-estime les paramètres de maille. La **Figure (IV-4-b)** montre des courbes similaires que le monohydrure de chrome est non magnétique, comparant les résultats des deux structures **Figure (IV-4-c)**, on relève que le chrome est plus stable dans la structure NaCl.

Les paramètres de maille de structure NaCl calculé à partir du volume de maille unitaire à l'équilibre donne les valeurs calculées respectivement par la LDA  $a = 3.7098 \text{ \AA}$  et par la GGA  $a = 3.7849 \text{ \AA}$ , comparées à la valeur rapportée dans les données **tableau IV-3**.  $a = 3.71 \text{ \AA}$ , l'écart entre ces valeurs représente environ 0.02% (dans la LDA).

**[8]** : On peut conclure que le monohydrure de chrome est stable dans la structure cfc-NaCl et ne présente pas d'ordre magnétique à l'équilibre. On relèvera aussi que la différence entre les énergies des calculs ferromagnétiques et non magnétiques augmente avec la valeur du paramètre de maille.

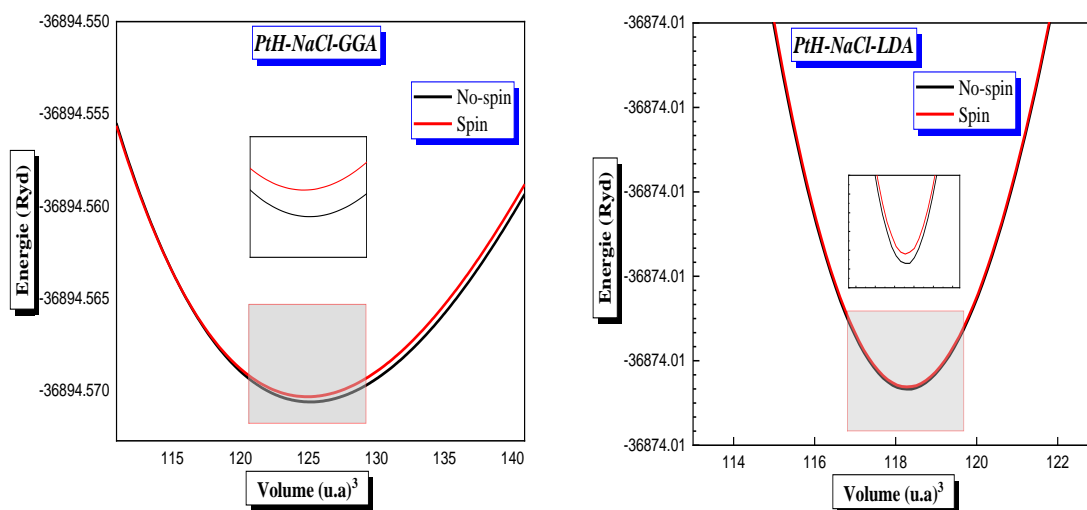
Les énergies totales (non magnétiques et ferromagnétiques) du **CrH** dans les structures cfc-NaCl et cfc-ZnS et les paramètres de maille correspondants, calculés dans les approximations LDA et GGA sont présentés dans le **Tableau IV-5(a, b)**. On remarque que les valeurs du paramètre de maille ( $a$ ) calculées sont très proches de la valeur donnée dans le **Tableau IV-3** «  $a = 3.71 \text{ \AA}$  ». L'interprétation des énergies totales viendra dans la section suivante, par la comparaison des tendances des énergies totales entre les différents monohydrures.

\*la comparaison entre les deux thèses :

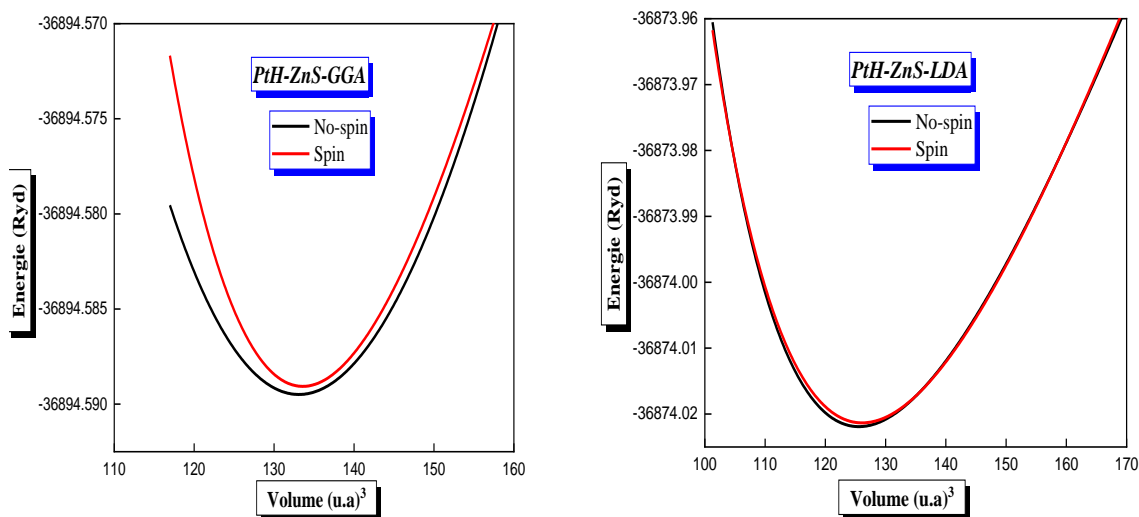
Les résultats est plus proche entre les deux thèses.

#### **IV.4.3.3. Le monohydrure de platine PtH :**

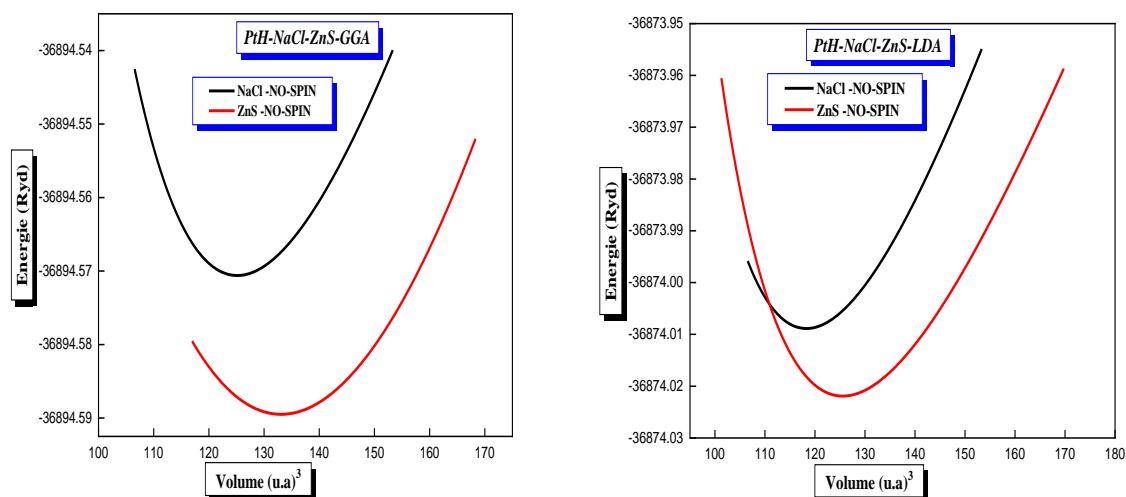
La **Figure (IV-5-a)** représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille unitaire de l'hydrure de cobalt dans la structure NaCl en se basant sur la LDA et GGA. Dans ces figures, nous représentons simultanément les résultats des calculs non magnétiques et ferromagnétiques. Ces deux courbes montrent d'une part que les calculs établis par la GGA et la LDA donnent des valeurs très proches pour l'énergie totale de l'état d'équilibre.



**Figure IV-5-a :** La variation de l'énergie en fonction du volume du composé **PtH** dans la phase **NaCl** calculée par GGA et LDA.



**Figure IV-5-b :** La variation de l'énergie en fonction du volume du composé **PtH** dans la phase **ZnS** calculée par GGA et LDA.



**Figure IV-4-c** : La variation de l'énergie en fonction du volume du composé **PtH** dans les deux phases (**NaCl- ZnS**) calculée par GGA et LDA pour l'état plus stable.

Le composé		Les grandeurs de la phase NaCl			
		SPIN		NO-SPIN	
Les approximations		GGA	LDA	GGA	LDA
		PtH	$a$ ( $\text{\AA}$ )	4.1992	4.1235
$V_0$	124.9253		118.2873	125.1373	118.2843
$B$ (GPa)	211.4312		261.6450	211.4853	259.5760
$B'$	5.2828		5.7244	5.1979	5.6097
$E_{min}$ (Ry)	-36894.570324		-36874.008862	-36894.570607	-36874.008868
$a$ ( $\text{\AA}$ )th	4.2546		4.1806	4.2546	4.1806
$E_{min}$ (Ry)th	-36828.489144		-36808.030812	-36828.489144	-36808.030812

**Tableau IV-6(a)** : Les propriétés structurales du **PtH**, Les constantes du réseau  $a$ , le module de compressibilité  $B$ , sa dérivé  $B'$  et l'énergie totale minimale  $E_{min}$  calculées par GGA et LDA dans la phase NaCl.

Le composé		Les grandeurs dans phase ZnS			
		SPIN		NO-SPIN	
Les approximations		GGA	LDA	GGA	LDA
		PtH	$a$ ( $\text{Å}$ )	4.2941	4.2125
$V_0$	133.5842		126.1080	133.0975	125.5616
B (GPa)	184.1952		219.6749	137.8808	225.3428
$B'$	5.4038		5.2970	0.9192	5.9348
$E_{min}$ (Ry)	-36894.589066		-36874.021340	-36894.589492	-36874.021909
$a$ ( $\text{Å}$ ) <sub>th</sub>	8.3890		4.2589	4.3890	4.2589
$E_{min}$ (Ry) <sub>th</sub>	-36828.486881		-36808.022307	-36828.486880	-36808.022289

**Tableau IV-6(b) :** Les propriétés structurales du **PtH** Les constantes du réseau  $a$ , le module de compressibilité  $B$ , sa dérivé  $B'$  et l'énergie totale minimale  $E_{min}$  calculées par GGA et LDA dans la phase ZnS.

Nous avons traité le cas du monohydrure de platine dans la même démarche que le monohydrure de cobalt. Les résultats obtenus montrent que le monohydrure de platine est stable dans la structure ZnS et ne présente pas d'ordre magnétique.

Le paramètre de la maille élémentaire donné par l'approximation du gradient généralisé est plus élevé que celui calculé par l'approximation locale de la densité. Comme on peut noter que le paramètre de maille de la structure ZnS est plus grand que celui de la structure NaCl. Le paramètre maille calculé pour le PtH dépend du module de compressibilité lors de la détermination de l'état d'équilibre, ceci qui explique en partie l'écart entre la valeur calculé et les données de la littérature.

## IV .5. Propriétés électroniques :

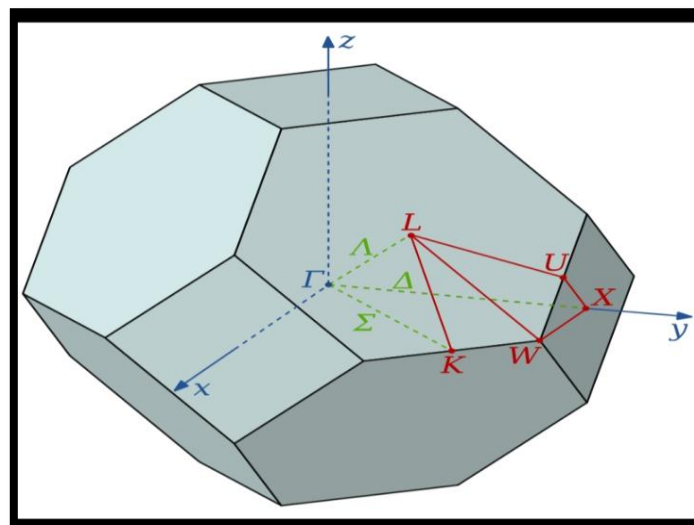
L'analyse des structures électroniques d'un composé permet de préciser son caractère isolant, conducteur ou semi-conducteur ainsi que la nature précise des liaisons entre les atomes constituant le solide. Cette analyse permet une bonne compréhension des différentes propriétés du matériau à l'échelle macroscopique. En effet, la plupart des propriétés physiques sont directement liées aux propriétés électroniques. Pour caractériser la structure électronique d'un solide, nous disposons des outils complémentaires que sont la densité de charge, la densité d'états électroniques (DOS) et la structure de bandes.

Dans cette partie on a étudié les propriétés électroniques des composés XH(X=Co, Cr et Pt). Le calcul des résultats obtenus par les deux approximations GGA et LDA avec l'approximation mBJ (modifie Becke–Johnson). Cette dernière est pour le but d'améliorer le gap énergétique.

### IV.5.1. Structure de bandes :

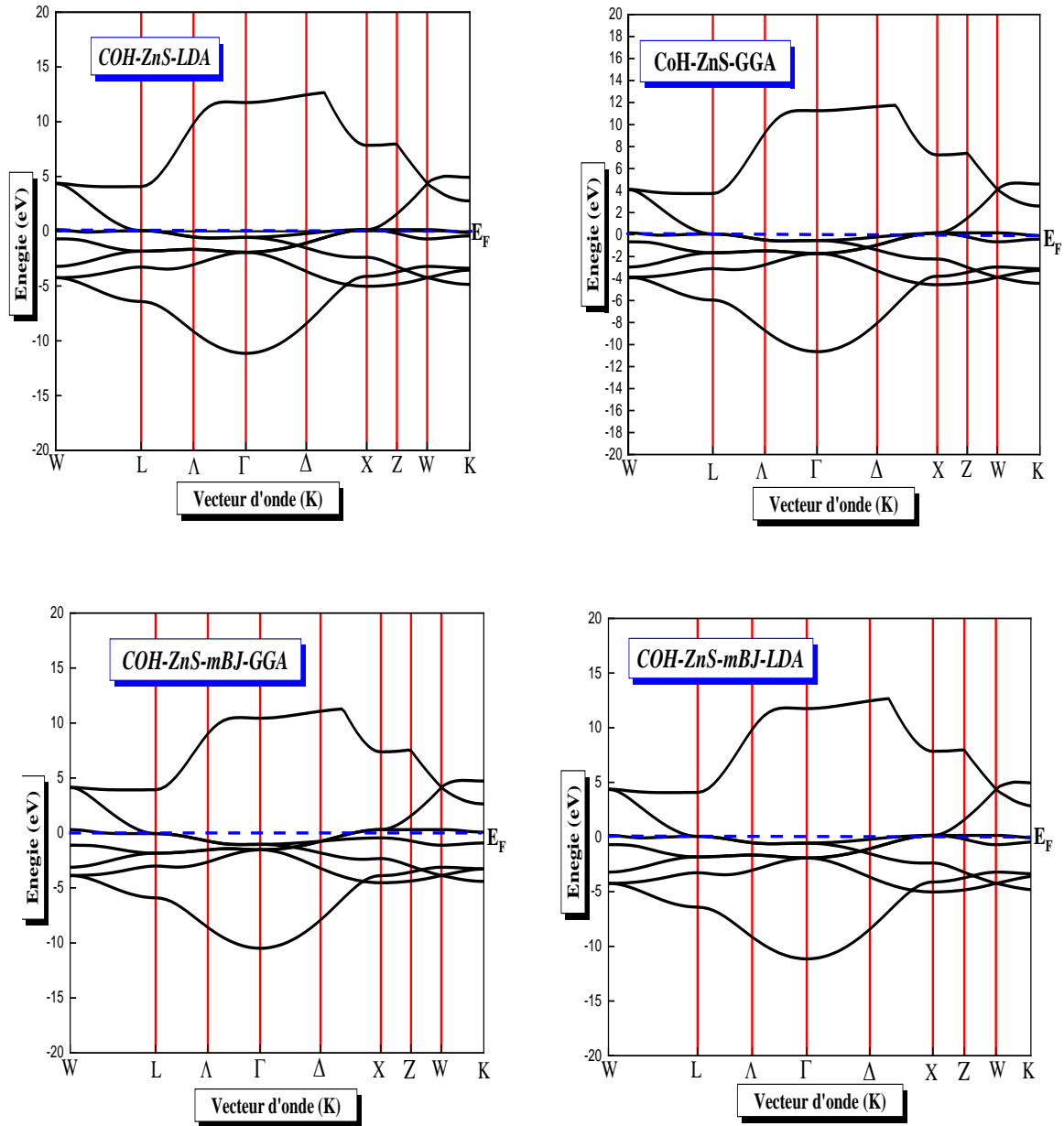
Les bandes d'énergie donnent des énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour les semi-conducteurs, le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de bandes de conduction qui sont séparées par une bande interdite ou gap. On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

- ❖ Le première Zone de Brillouin pour le réseau cubique à face centré dans les **Figures IV-8**.



**Figure IV-6** : Première zone de Brillouin pour le réseau cubique à face centré.

Les bandes d'énergies des composés **CoH**, **CrH** et **PtH** dans les structure NaCl et ZnS en utilisant les approximations GGA et LDA et mBJ sont représentées dans les **figures IV-7- (a)**, **figures IV-7- (b)**, **figures IV-7-(c)**.



**Figure IV-7-(a)** : La structure de bandes du composé **CoH** pour la phase ZnS calculée par GGA, LDA et mBJ-GGA, mBJ-LDA.

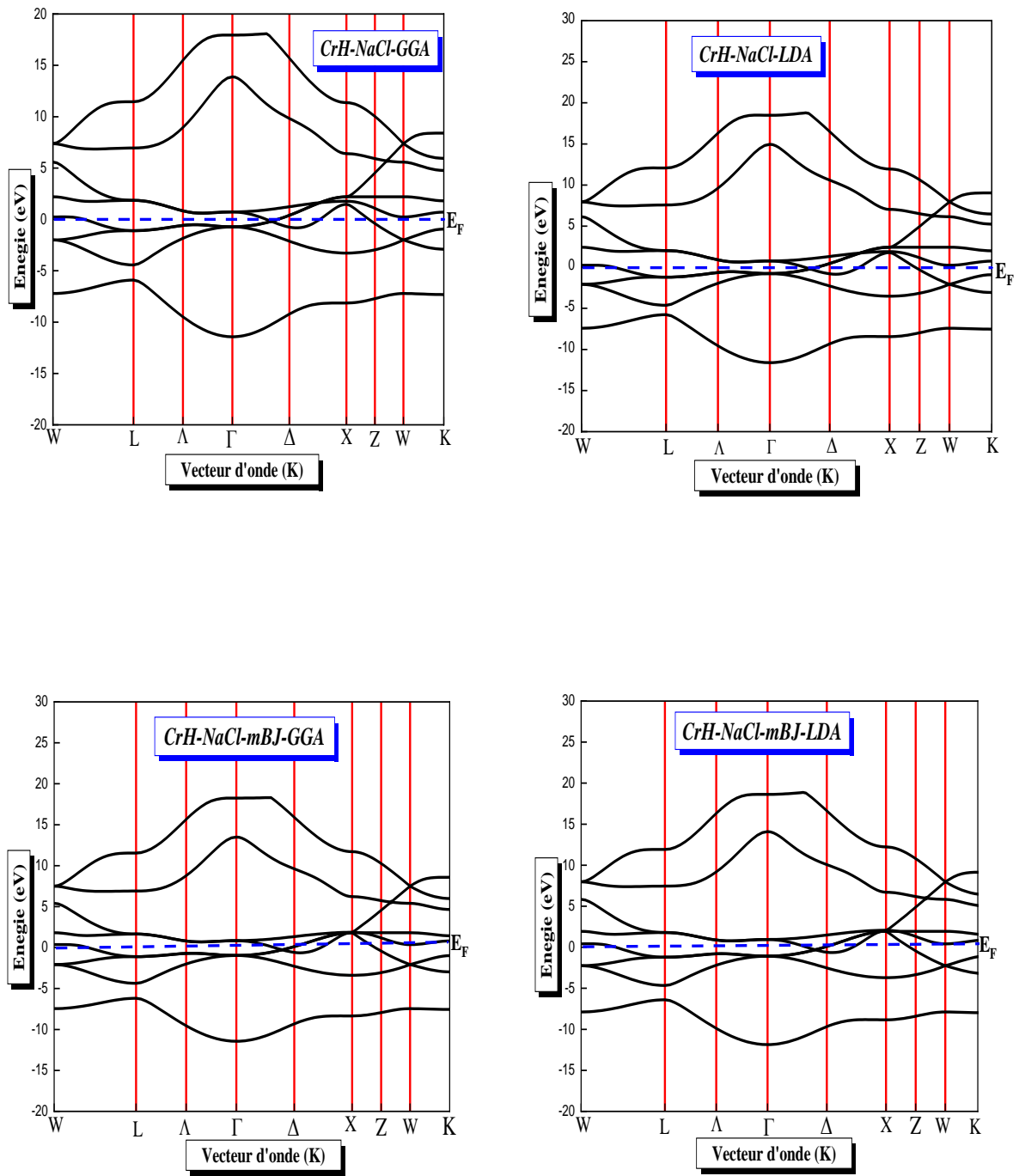
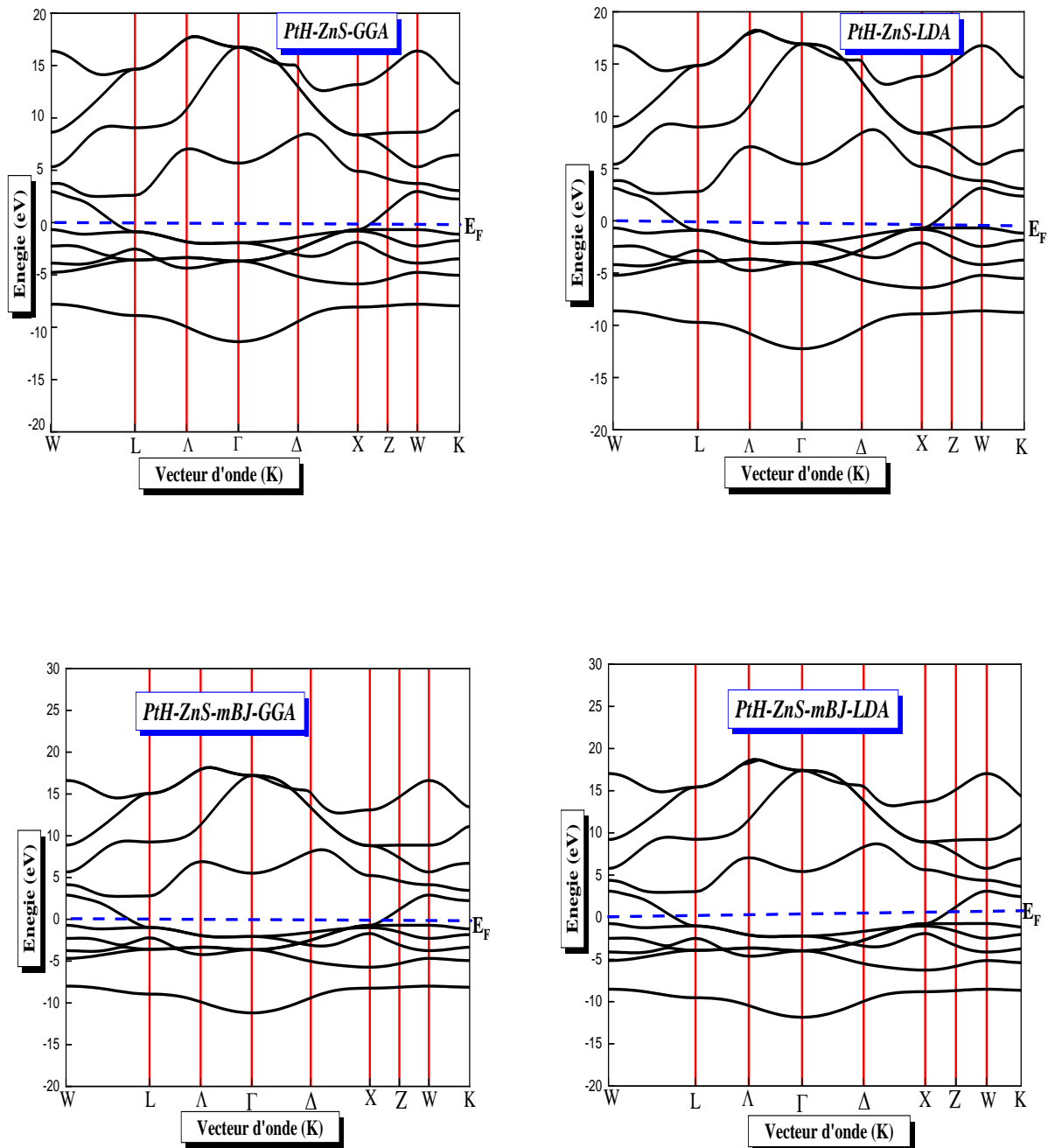


Figure IV-7-(b) : La structure de bandes du composé CrH pour la phase NaCl calculée par GGA, LDA et mBJ-GGA, mBJ-LDA.



**Figure IV-7(c) :** La structure de bandes du composé **PtH** pour la phase ZnS calculée par GGA, LDA et mBJ-GGA, mBJ-LDA.

Nos résultats sont illustrés dans les **Figures (IV-7-(a), IV-7-(b), IV-7-(c))**.

❖ À travers les figures IV-77-(a) de la structure de bande monohydrure CoH dans l'approximation GGA, LDA et mBJ on remarque l'absence du gap énergétique dans la phase plus stable (ZnS) pour cette raison le monohydrure CoH est un métal.

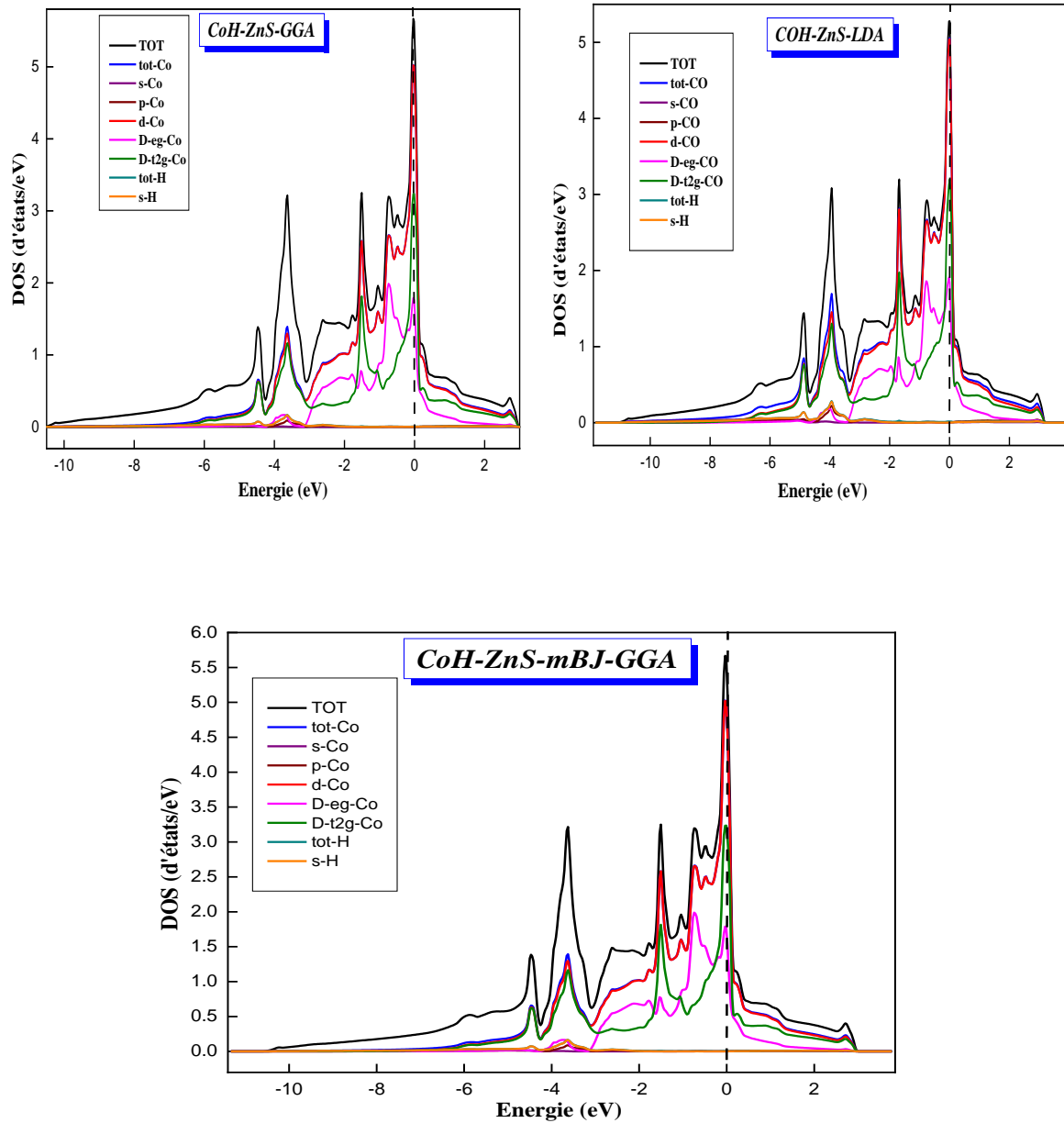
❖ À travers les figures IV-7-(b) de la structure de bande monohydrure CrH dans l'approximation GGA, LDA et mBJ on remarque l'absence du gap énergétique dans la phase plus stable (NaCl) pour cette raison le monohydrure CrH est un métal.

❖ À travers les figures IV-7-(c) de la structure de bande monohydrure PtH dans l'approximation GGA, LDA et mBJ on remarque l'absence du gap énergétique dans la phase plus stable (ZnS) pour cette raison le monohydrure CoH est un métal.

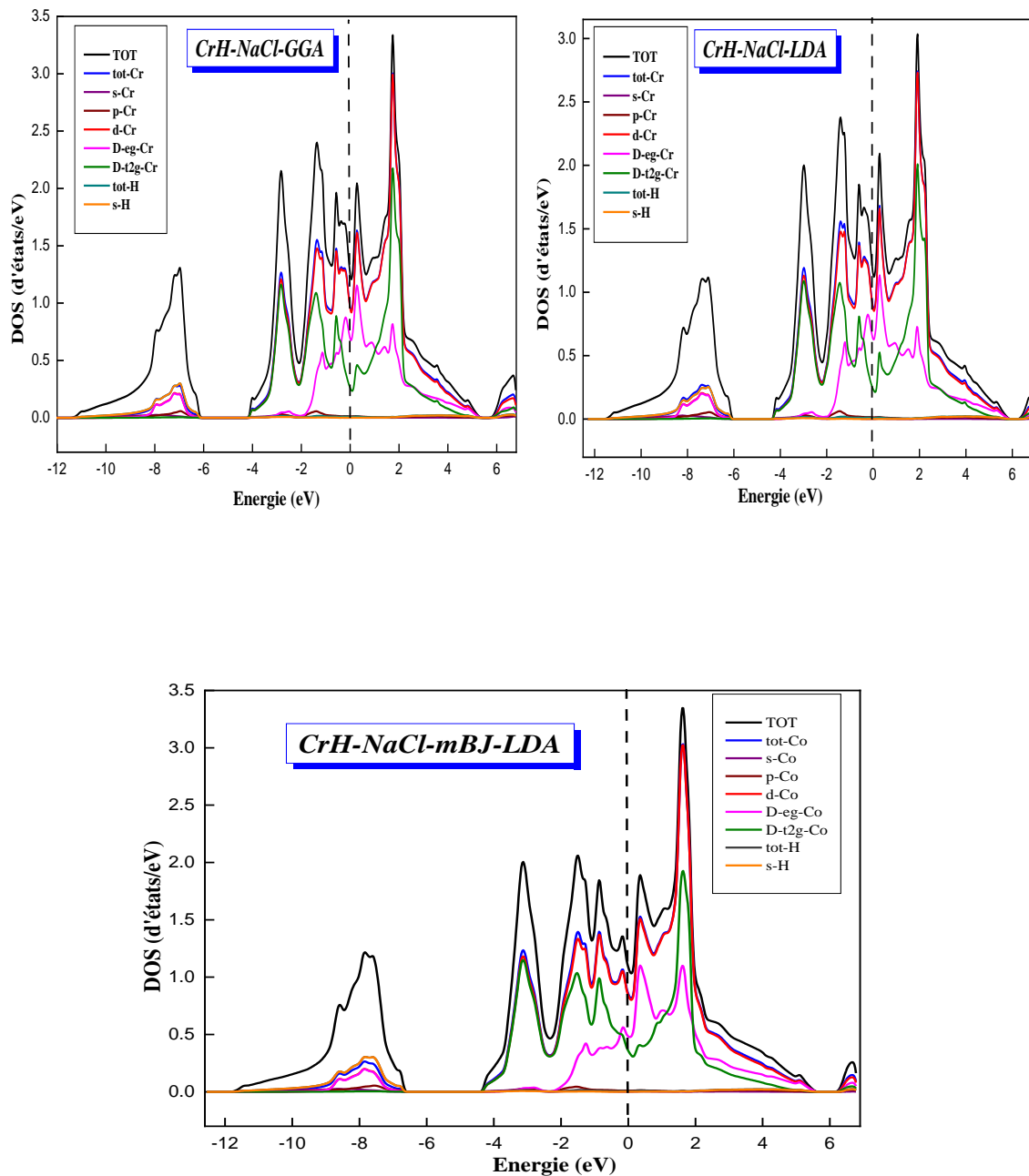
#### **IV.5.2. Densité d'états électroniques du XH(X=Co, Cr et Pt) :**

La densité d'états électroniques (DOS) est une grandeur essentielle pour calculer la distribution d'énergie des électrons dans les bandes de valence et de conduction. Le DOS est utilisé pour l'analyse visuelle rapide de la structure des bandes d'énergie et peut également aider à comprendre les changements de la structure électronique, lorsque la maille primitive est sous une contrainte externe. Il est souvent utile de savoir si les crêtes principales dans le DOS sont de caractère s, p, ou d. Les analyses des densités d'états partiels (PDOS), peuvent résoudre ce problème et permettant de calculer la contribution de chaque orbitale atomique à une bande d'énergie donnée.

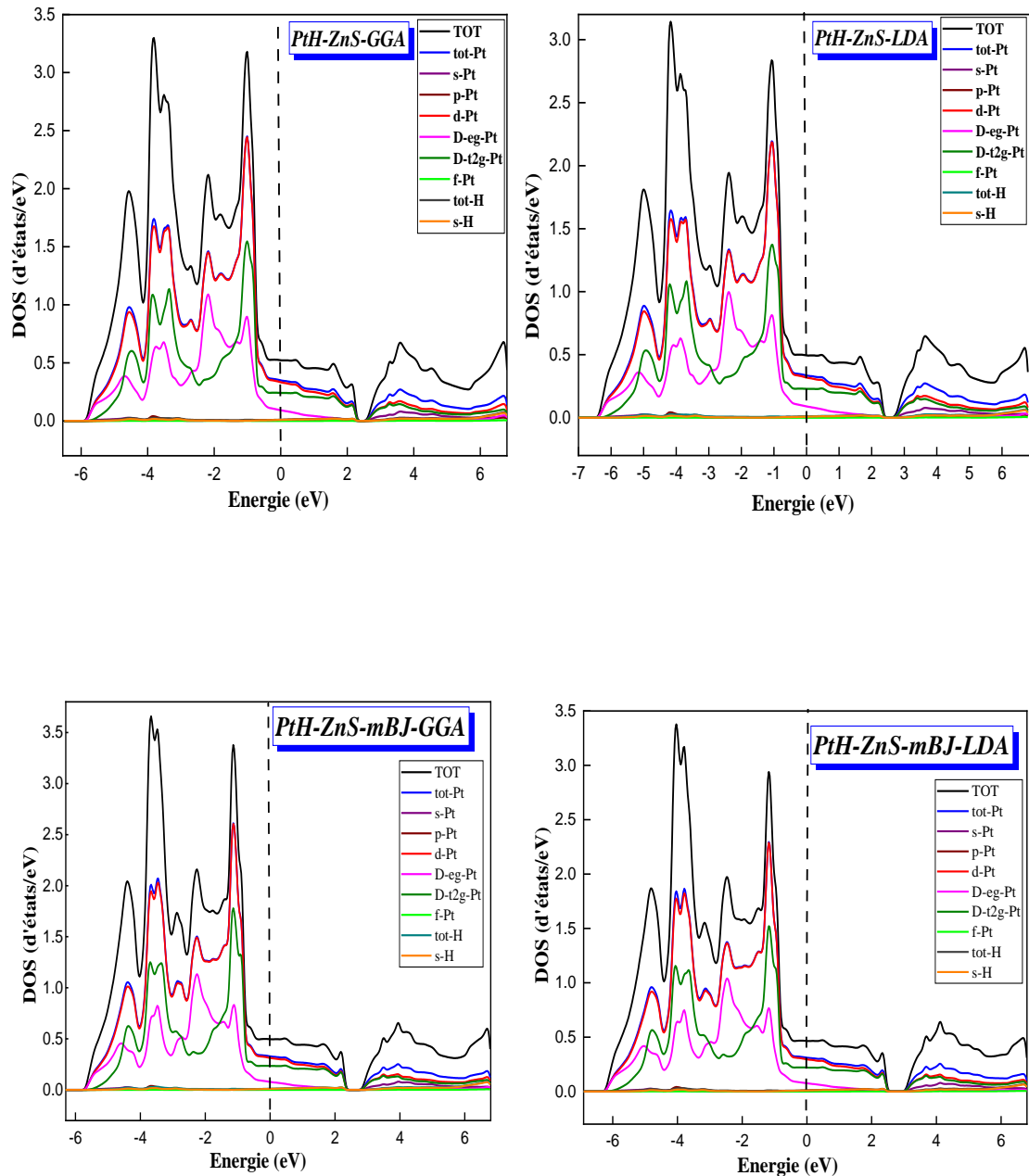
Nous avons calculé les densités d'états totales (DOS) des composés XH(X=Co, Cr et Pt) dans l'état plus stable par la structure NaCl et ZnS en utilisant les approximations GGA, LDA, mBJ sont respectivement illustrées sur les **figures : IV-8-(a), IV-8-(b), IV-8-(c)**.



**Figure IV-8-(a) :** La densité d'états totale et partielle de CoH dans la phase ZnS obtenue par GGA, LDA et mBJ.



**Figure IV-8-(b) :** La densité d'états totale et partielle de CrH dans la phase NaCl obtenue par GGA, LDA et mBJ.



**Figure IV-8-(c) :** La densité d'états totale et partielle de PtH dans la phase ZnS obtenue par GGA, LDA et mBJ.

Les **Figures IV- 8-(a), IV-8- (b), IV-8- (c)** représentent la densité d'états totale et partielle de (CoH, CrH et PtH) dans la phase NaCl, ZnS en calculées par les approximations (GGA, LDA, mBJ).

Pour le **CoH** :

La première région est localisée à environ (-6 eV et -2 eV) est dominée par des états D de l'atome Co avec une faible contribution des états s de l'atome H.

La deuxième région (bande de conduction) située entre (-3 eV et 1 eV) est dominée par des états d et D de l'atome Co avec une faible contribution des états s de l'atome H.

Pour **CrH** :

La première région est localisée à environ (-11 eV et -6 eV) est dominée par des états s de l'atome H avec une faible contribution des états D et p de l'atome Cr.

La deuxième région (bande de conduction) située entre (-4 eV et 5.3 eV) est dominée par des états d et D de l'atome Cr avec une faible contribution des états s de l'atome H.

Pour **PtH** :

La première région est localisée à environ (-6 eV et -0.5 eV) est dominée par des états d et D de l'atome Pt avec une faible contribution des états s de l'atome H.

La deuxième région (bande de conduction) située entre (1 eV et 7 eV) est dominée par des états d et D de l'atome Pt avec une faible contribution des états s et f de l'atome H.

**Références:**

- [1] Ponniah Vajeeston Théoretical Modeling Of Hydrides.
- [2] D. TIGREAT. Les techniques de production de l'hydrogène et les risques associés, Institut
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, Techn. Universitat, Vienna, Austria, (2001).
- [4] J. P. Perdew, and Y. Wang, Phys. Rev, B 45, 13244 (1992).
- [5] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [6] A. D. Becke and E. R. Johson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006).
- [7] F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci.USA 30, 244 (1944).
- [8] Mr Kamal MAHDI memoire magistere en physique .
- [9] Birch, J.Geophys.Res,83,1257(1978).
- [10] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).

---

---

# *Conclusion générale*

---

---

## Conclusion générale:

Dans ce travail nous avons présenté une étude théorique au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) des hydrures de métaux de transition binaires stœchiométriques. Nous avons traité et présenté les résultats des monohydrures de cobalt, chrome et platine. Nous estimons que la compréhension approfondie des propriétés structurales et électroniques de ces exemples simples mènera probablement à l'exploration d'autres hydrures de compositions plus complexes.

Nous avons porté notre intérêt en premier lieu sur la détermination des états d'équilibres des hydrures étudiés dans les différentes structures cristallines considérées. Les calculs ont concerné à chaque fois, d'abord le cas non magnétique puis le cas ferromagnétique. Le passage d'une configuration non magnétique vers une configuration de polarisation de spin est généralement accompagné d'un gain énergétique dû à l'échange. Ce gain d'énergie induit la stabilité de la configuration magnétique.

Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, on a utilisé plusieurs approximations à savoir l'approximation LDA et GGA pour calculer l'énergie totale et l'approximation mBJ pour calculer les propriétés électroniques.

Nous pouvons résumer les conclusions de ce travail dans les points suivants :

Les monohydrures sont plus stables dans la structure cfc-NaCl que dans la structure cfc-ZnS, nous avons trouvé que les monohydrures de cobalt et platine sont stable dans la structure ZnS, tandis que le monohydrure de chrome est stable dans la structure NaCl.

Les valeurs des paramètres de mailles obtenues montrent que les structures cristallines des métaux de transition subissent une expansion lors du passage de la structure du métal à la structure de l'hydrure. La comparaison entre les paramètres de maille des métaux de transition étudiés [1], et les paramètres de maille calculés pour les hydrures correspondants, révèle que ces derniers sont plus grands.

La stabilité des hydrures, et la relation de cette stabilité avec les conditions auxquelles sont soumis ces derniers, représentent les facteurs les plus déterminants dans les propriétés de stockage de l'hydrogène dans ces hydrures et sa réversibilité.

Une exploration plus vaste qui s'étendra à des composées et alliages de structures plus complexes, nécessitera certainement la conjugaison de beaucoup de moyens de calculs, où chaque méthode interviendra dans les paramètres qu'elle optimise le mieux, mènera à une compréhension plus précise des hydrures.

**Références:**

[1] Charles Kittel Introduction to solid state physics Seventh edition.

## Résumé :

Les hydrides de part leurs applications dans la génération de l'énergie, et applications technologiques de ces composés, seront de plus en plus au cœur des préoccupations des scientifiques. Ce mémoire présente une étude des propriétés des hydrides de métaux de transition. Où Nous avons effectué une étude théorique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour déterminer les propriétés structurales et électroniques des hydrides des métaux (CoH, CrH, PtH). Nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation pour calculer les propriétés structurales et électronique, magnétique et d'autre part, elle permet de décrire avec précision la structure électronique et la nature des liaisons chimiques de l'état d'équilibre de l'hydride. Ces analyses mènent à la compréhension et la prédiction de la structure cristalline de stabilité de l'hydride. Les résultats obtenus rejoignent ceux des données trouvées dans la littérature.

**Mots-clés :** DFT, hydrides, métaux de transition

## Abstract:

The hydrides with their application in energy and technological applications generation will be increasingly the subject matter of researchers. We present here a study of transition-metal hydrides properties, We performed a theoretical study using the Augmented Linearized Plane Wave Method (FP-LAPW) based on Density Functional Theory (DFT) to determine the structural and electronic properties of metal hydrides (CoH,CrH,PtH). We used the local density approximation (LDA) and the generalized gradient approximation (GGA) for the term of the exchange and correlation potential to calculate the structural properties and électronique; magnetic On the other hand, it permits to describe precisely the electronic structure and bonding nature of the hydride's equilibrium state. These analysis lead to understanding and predicting the stable crystal structure of the hydrid. The results obtained agree with those of the literary data.

## الملخص:

المركبات الهيدروجينية باعتبار توظيفها في توليد الطاقة وتطبيقاتها التكنولوجية ستكون قلب اهتمامات الأبحاث المستقبلية. هذا العمل يقدم دراسة لخصائص هيدروجينيات المعادن الانتقالية حيث اجرينا دراسة نظرية باستخدام تقريب الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) في اطار نظرية تابعة الكثافة (DFT) لتحديد الخصائص البنوية والإلكترونية لهيدرات المعادن (CoH,CrH,PtH)، استخدمنا تقريب الكثافة الموضع (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA) بغية حساب الخواص البنوية والكهربائية والمغناطيسية ومن جهة أخرى تؤدي الى وصف البنوية الالكترونية في حالة التوازن لهيدروجينيات هذه المعادن التحليلات السابقة تؤدي الى الفهم والتنبؤ بالبنية البلورية المحتملة لاستقرار هذه المركبات المدروسة. النتائج التي تحصلنا عليها تتطابق مع تلك المعروفة سابقا عن هذه المركبات.