

Université Mohamed Boudiaf - M'sila

FACULTÉ DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



Numéro de série :.....

Numéro d'inscription D.PHM/3C/05/14

Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT 3ème cycle:

Spécialité: Physique des matériaux

Option: Physique

THEME

Etude théorique des propriétés structurales, électroniques et mécaniques des hydrures complexes

Présenté Par

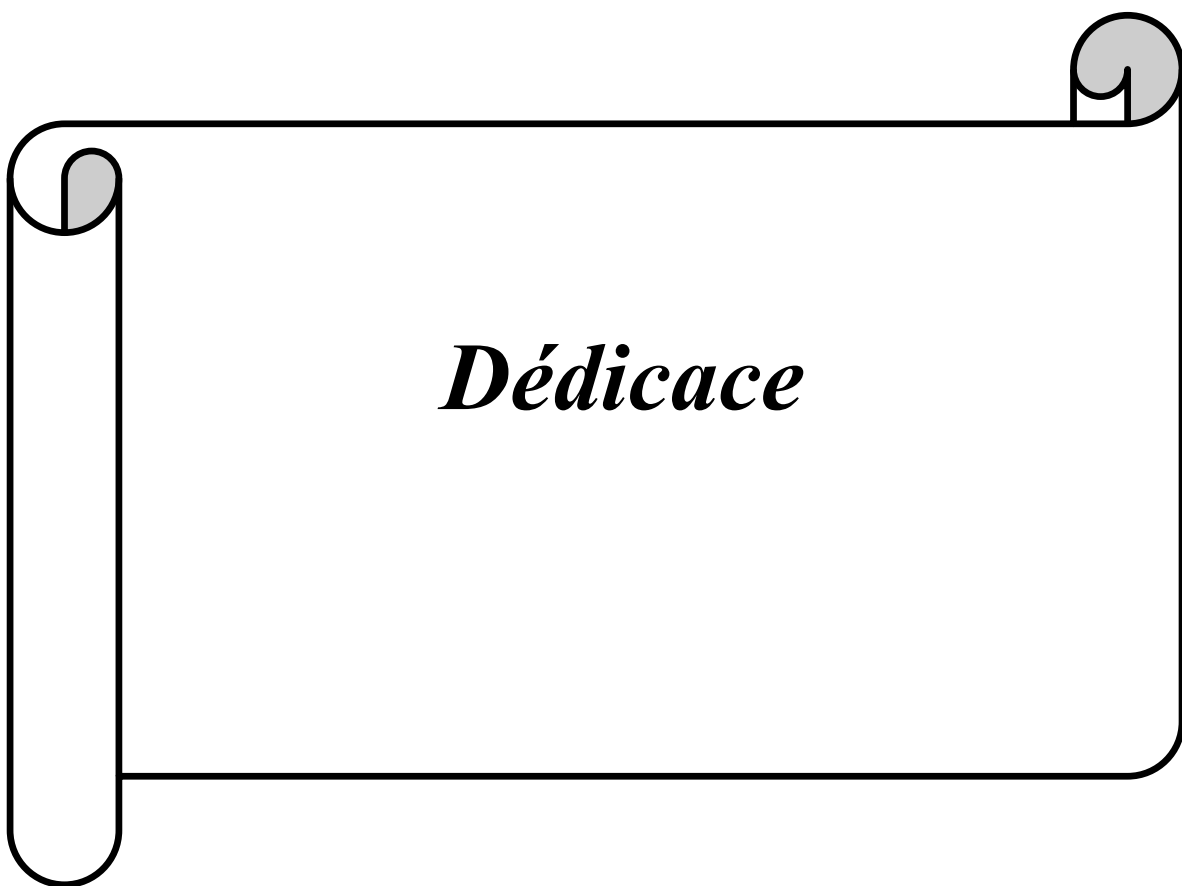
Guendouz Djemaa

Soutenu le : 19/04/2018

Devant le jury composé de:

<u>Nom & Prénom</u>	<u>Grade</u>	<u>Etablissement</u>	<u>Qualité</u>
Maireche Abdelmadjid	Professeur	Uni. de M'sila	Président
Charifi Zoulikha	Professeur	Uni. de M'sila	Encadreur
Meddour Athmane	Professeur	Uni. de Guelma	Examineur
Latelli H'mida	Professeur	Uni. de M'sila	Examineur
Sahnoune Foudil	Professeur	Uni. de M'sila	Examineur

Année Universitaire : 2017 /2018



Dédicace

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

À mon père pour tous ce qu'il ma donné.

À ma mère pour tout son sacrifice

*À mes frères: **KHALED, AMAR, YAMIN, ALI, ISSAM, HAMZA, FARES***

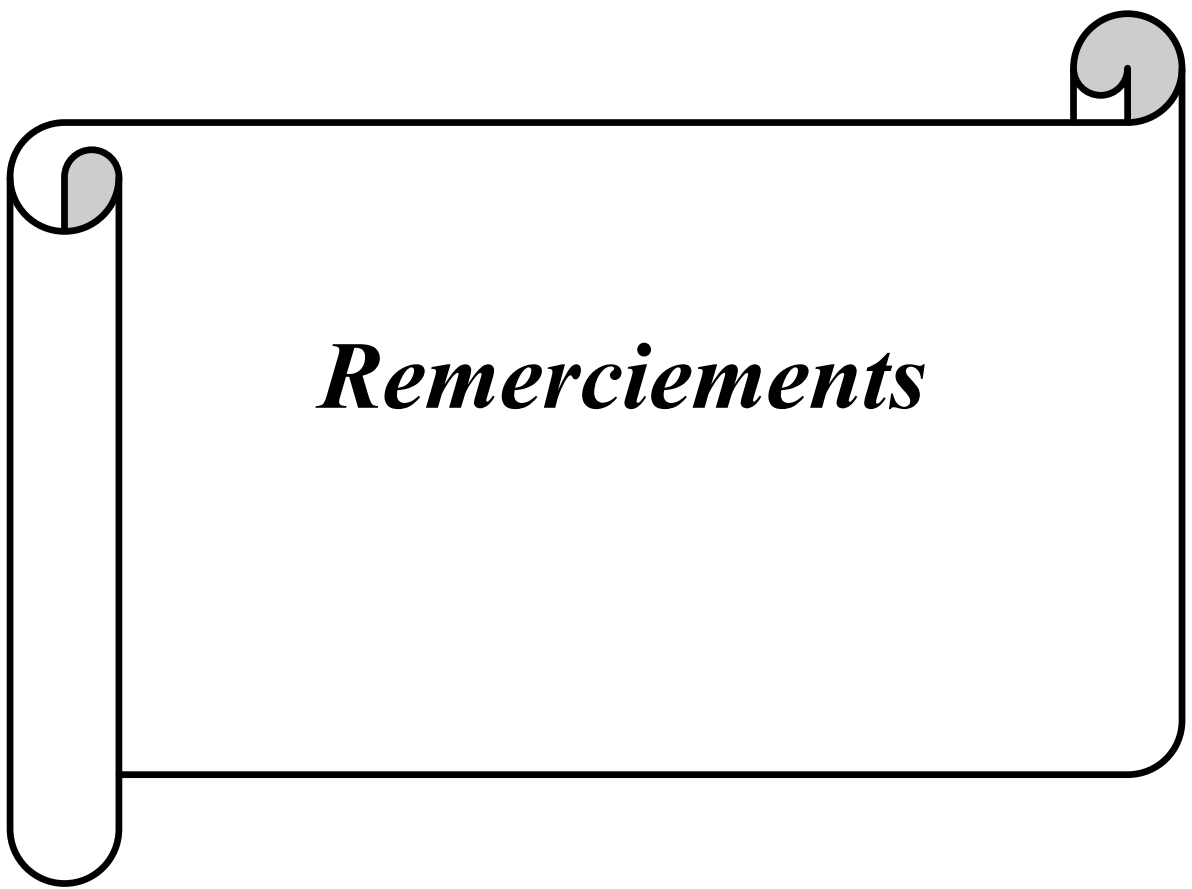
*et ma sœur **AICHA***

*À toute la famille **GUENDOUZ et ROUARI***

À tous mes amies

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

GUENDOUZ DJEMAA



Remerciements

Remerciements

Ce travail a été réalisé au département de physique de l'université de M'sila.

*Je tiens à remercier **Allah** qui m'a donné la force de faire ce modeste travail.*

*Je souhaiterais dans un premier temps exprimer mes remerciements les plus profonds en vers ma Directrice de thèse, le Professeur **Zoulikha Charifi**, pour ses conseils avisés tant sur le traitement de mon sujet de thèse que pour son soutien moral. J'ai apprécié la rigueur de son encadrement ainsi que les longs moments passés à corriger et à discuter les projets de publication et surtout ce manuscrit de thèse. Je la remercie pour ces discussions utiles et fructueuses, ses conseils et ses qualités humaines ainsi que ses compétences scientifiques qui m'ont été très précieuses. Merci pour votre disponibilité permanente et votre soutien durant ces années. Je souhaite exprimer mes meilleurs vœux pour elle et toute sa famille.*

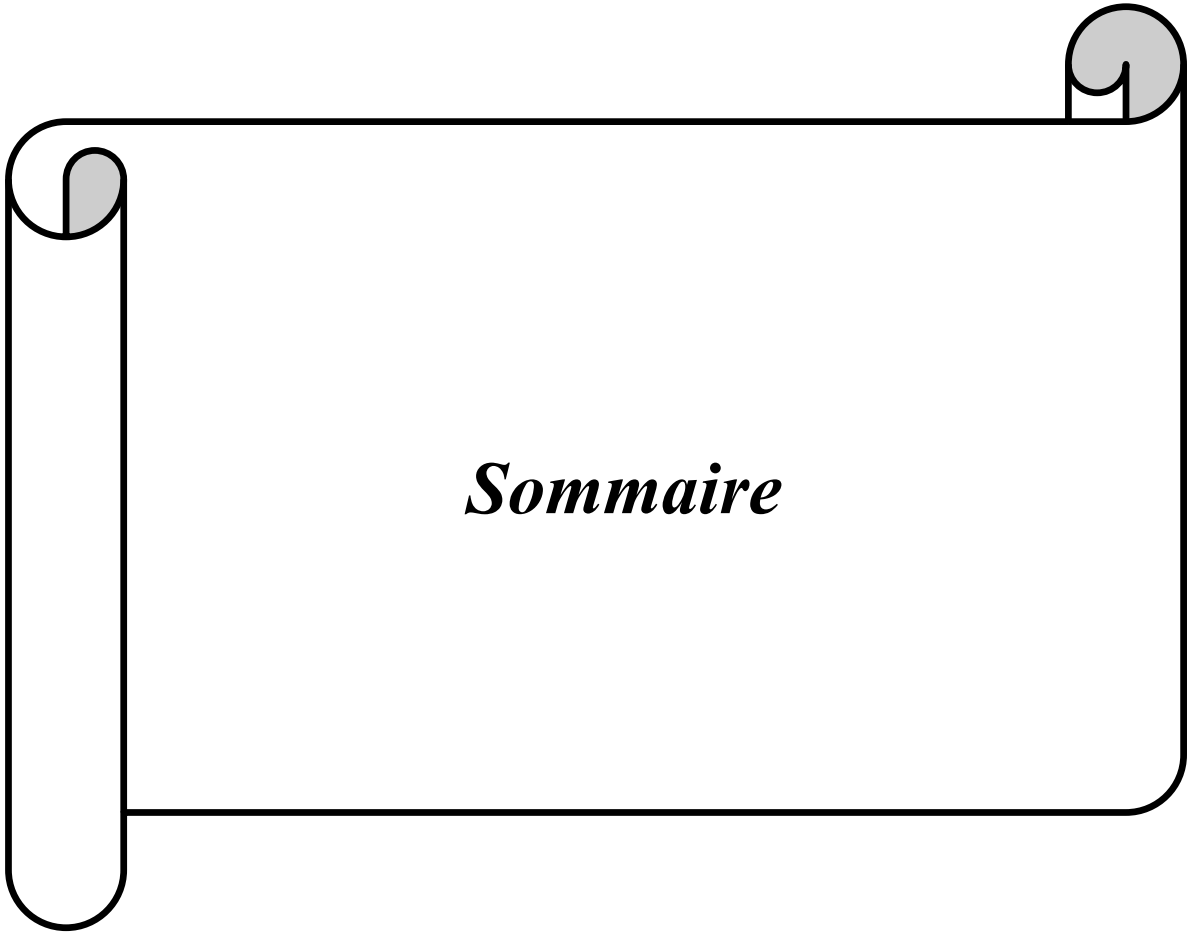
*Je remercie vivement Monsieur **Maireche Abdelmadjid** Professeur à l'université de M'sila d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse. Merci à Monsieur **Meddour Athmane** Professeur à l'université de Guelma et Monsieur **Latelli H'mida** Professeur à l'université de M'sila et Monsieur **Sahnoune Foudil** Professeur à l'université de M'sila d'avoir accepté de juger et d'examiner ce travail.*

*A Monsieur **Hakim Baaziz** Professeur à l'université de M'sila qui m'a apporté un soutien sans faille tout au long de mon parcours de recherche et qui m'a initiée au calcul ab-initio malgré ses lourdes responsabilités et sans lequel je n'aurais jamais pu réaliser ce travail.*

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à tous les membres du laboratoire de physique et chimie des matériaux de l'université de M'sila.

Je tiens à exprimer toute mes respects à mes parents et mes sœurs qui m'ont toujours encouragé.

Mes remerciements vont également à tous les professeurs de département de physique. Je ne saurais aussi oublier mes amis et mes collègues, ainsi tous ceux qui ont participé de loin ou de près pour l'élaboration de cette thèse.



Sommaire

Sommaire

Introduction générale	01
Chapitre I: Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	
I.1. Introduction.....	07
I.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin.....	07
I.3. L'approximation de Born - Oppenheimer.....	09
I.4. L'approximation de Hartree.....	10
I.4.1. Formulation du potentiel effectif.....	11
I.4.2. L'équation d'onde dans l'approche de Hartree.....	12
I.5. L'approximation de Hartree - Fock.....	12
I.5.1. Le principe d'exclusion de Pauli.....	12
I.6. La théorie de la fonctionnelle de la densité.....	14
I.6.1. L'approche de Thomas-Fermi.....	15
I.6.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	15
I.6.3. Les équations de Kohn-Sham.....	16
I.6.4. La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	17
I.7. L'approximation de la densité locale (LDA).....	18
I.7.1. La méthode $X\alpha$	19
I.7.2. L'approximation de Ceperley et Alder.....	19
I.7.3. L'approximation de Hedin et Lundqvist.....	20
I.7.4. La généralité de L'approximation LDA (LSDA).....	20
I.8. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	21
I.8.1. L'approximation EV-GGA.....	21
I.8.2. L'approximation mBJ.....	22
I.9. L'auto-cohérence dans les calculs.....	24
Références.....	26
Chapitre II: La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	
II.1. Introduction.....	28
II.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	29
II.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	31
II.3.1. Les bases de la méthode (FP-LAPW).....	31
II.4. Les rôles des énergies de linéarisation E_l	32
II.5. Constructions des fonctions radiales.....	33

II.5.1. Les fonctions radiales non relativistes.....	33
II.5.2. Les fonctions radiales relativistes.....	34
II.6. Résolution de l'équation de Poisson.....	36
II.7. Amélioration de la méthode (FP-LAPW)	37
II.7.1. Les fenêtres d'énergie multiples.....	37
II.7.2. Développement en orbital local.....	38
II.8. Traitement des effets de spin-orbit.....	38
II.9. Densité de charge de valence.....	39
II.10. le code Wien2k.....	40
Références.....	43

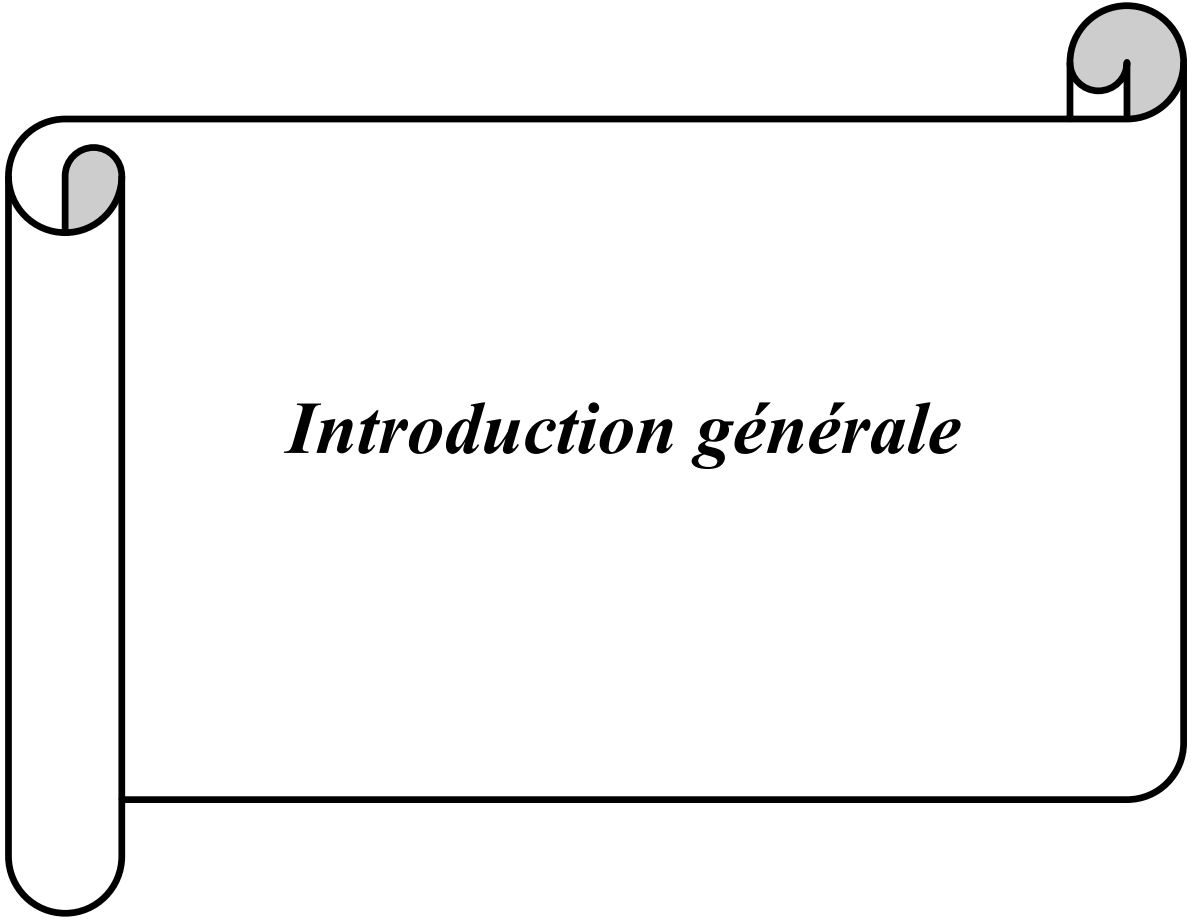
Chapitre III: le stockage de l'hydrogène

III.1. Introduction.....	45
III.2. Production d'hydrogène.....	46
III.3. Utilisation de l'hydrogène.....	48
III.4. Stockage d'hydrogène.....	49
III.4.1. Stockage sous pression ou liquide.....	49
III.4.2. Stockage solide.....	50
III.4.3. Stockage par adsorption.....	51
III.4.4. Stockage par absorption.....	52
III.5. Hydrures.....	52
III.5.1. Hydrures métalliques réversibles.....	54
III.5.2. Hydrures intermétalliques.....	54
III.5.3. Hydrures complexes.....	54
Références.....	56

Chapitre IV: Résultats et discussion

IV.1. Introduction	58
IV.2. Détails de calculs.....	58
IV.3. Les propriétés structurales de l'hydruure $MBeH_3$ (M=Li, Na et K).....	60
IV.3.1. La structure cristalline de l'hydruure $MBeH_3$ (M=Li, Na et K).....	60
IV.3.2. Détermination des paramètres structuraux des hydrures $MBeH_3$ (M=Li, Na et K) dans les phases orthorhombique, cubique et monoclinique.	63

IV.3.3. Les distances et les angles interatomiques de l'hydruure $MBeH_3$ (M=Li, Na et K).....	66
IV.4. Les propriétés électroniques de l'hydruure $MBeH_3$ (M=Li, Na et K).....	70
IV.4.1. La structure de bandes	70
IV.4.2. Densité d'états électroniques	78
IV.4.3. La densité de charge des hydruures $MBeH_3$ (M=Li, Na et K).....	83
IV.5. Les propriétés optiques de l'hydruure $MBeH_3$ (M=Li, Na et K).....	85
IV.5.1. La fonction diélectrique.....	85
IV.5.2. L'indice de réfraction.....	86
IV.5.3. Le coefficient de réflexion.....	86
IV.6. Les propriétés mécaniques de l'hydruure $MBeH_3$ (M=Li, Na et K).....	103
IV.6.1. Introduction.....	103
IV.6.2. Rappels sur l'élasticité.....	103
IV.6.2.1. Le tenseur de déformation.....	103
IV.6.2.2. Les contraintes.....	105
IV.6.2.3. Tenseur de constantes d'élasticité.....	106
IV.6.2.3.1. Notation de Voigt.....	107
IV.6.2.4. Stabilité mécanique.....	109
IV.6.2.5. Méthodes de calcul <i>ab-initio</i> des modules d'élasticité.....	110
IV.6.2.5.1. Méthode de Voigt (Voigt, 1928).....	110
IV.6.2.5.2. Méthode de Reuss (Reuss, 1929).....	110
IV.6.2.5.3. Méthode de Hill (1952)	111
IV.7. Les propriétés thermodynamiques de l'hydruure $MBeH_3$ (M=Li, Na et K).....	118
IV.7.1. Le modèle quasi-harmonique de Debye.....	121
Références.....	135
conclusion générale.....	138



Introduction générale

Introduction générale:

L'énergie d'hydrogène semble être la meilleure alternative à l'avenir pour remplacer les carburants fossiles comme le pétrole et le charbon. Son utilisation comme énergie renouvelable est particulièrement attrayante à cause de l'énorme demande d'énergie et l'épuisement accéléré de ressources en énergies fossiles, par conséquent le fait de développer une technique efficace pour son stockage est essentiellement primordial. En raison de sa valeur énergétique, l'énergie d'hydrogène étant avantageuse parce qu'elle est renouvelable et son utilisation réduirait l'émission des polluants dans l'environnement. Cependant, le problème de stockage et de transport d'hydrogène sans risque et avec efficacité empêche sa large utilisation et commercialisation. Le stockage de l'hydrogène est donc susceptible d'occuper une place fondamentale dans la future chaîne de production et de transport d'énergie. Parmi les techniques disponibles pour le stockage d'hydrogène (la liquéfaction, la compression, l'hydrure de métal et l'absorption), le stockage (solide) sous forme d'hydrures de métal est considéré comme une technique sûre, efficace et a de larges applications industrielles qui ont récemment été développées, telles que les batteries rechargeables, les systèmes énergétiques de chauffage ou de refroidissement (des pompes à chaleur, des transformateurs de chaleur, des réfrigérateurs, des compresseurs thermiques, des pompes hydrauliques). On distingue principalement deux familles de matériaux permettant ce stockage solide de l'hydrogène : les hydrures métalliques et les hydrures complexes.

Certains éléments ont la propriété de former des liaisons réversibles (ioniques, covalentes ou métalliques) avec les atomes d'hydrogène, conduisant à la formation d'hydrures métalliques dont l'hydrogène peut être extrait par chauffage et/ou abaissement de la pression. Il peut s'agir des métaux purs (Mg, V, La...), des composés définis (LaNi_5 , Mg_2Ni ,...) ou d'alliages (Ti-V-Cr,...). Leurs capacités de stockage massique varient entre 1 % et 7.6 %. Les hydrures métalliques permettent d'obtenir de l'hydrogène très pur en retenant les impuretés présentes dans l'hydrogène et susceptibles de dégrader la membrane des piles à combustible. De plus, ils offrent une solution sûre pour le stockage puisque, d'une part ils absorbent et libèrent l'hydrogène à des pressions modérées de l'ordre de 1 MPa, et d'autre part la réaction endothermique de libération d'hydrogène est auto-limitante : en cas de fuite d'hydrogène dans un réservoir d'hydrure métallique, la température du matériau en désorption va s'abaisser rapidement jusqu'à rejoindre les conditions d'équilibre réactionnel. A l'équilibre, la réaction s'arrête et l'hydrogène n'est plus libéré par le matériau [1].

Les hydrures complexes sont une seconde catégorie d'hydrures (les alanates et les borohydrures). Ils ont une capacité massique de stockage élevée (9,5 % pour NaBH_4) mais nécessitent des pressions de l'ordre de 10 MPa pour être rechargés en hydrogène. Une autre alternative consiste à faire réagir ces composés avec l'eau pour libérer l'hydrogène. Cependant, cette réaction n'est pas réversible et nécessite de créer une chaîne de recyclage parfois très consommatrice d'énergie pour régénérer le composé [1].

Parmi les dispositifs de stockage prometteurs figurent les hydrures métalliques et complexes. Le choix des matériaux est basé sur leurs capacités de stockage, leur bonne réversibilité et leur grande réactivité.

Actuellement, la nouvelle technologie cherche sa matière première dans le tableau périodique des éléments, en se basant sur la loi naturelle qui affirme que la combinaison de deux matériaux différents ne présente pas une combinaison de leurs propriétés mais donne plutôt naissance à des caractéristiques nouvelles propres à l'alliage. Ce qui a motivé l'apparition de la science et du génie des matériaux qui sont devenus une branche aussi importante que la chimie, la physique et la métallurgie. La science des matériaux a pour objectif la détermination des relations qui existent entre les structures (la façon dont s'organisent les éléments constituant un matériau) et les propriétés des matériaux, tandis que le génie des matériaux est axé sur la mise au point et la conception des matériaux ayant des structures et des propriétés déjà connues.

L'outil informatique de base qui sert de guide au génie des matériaux est actuellement la modélisation et la simulation numérique, il s'agit de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales et surtout d'effectuer des simulations ou <<des expériences virtuelles>> qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et difficilement réalisable. Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se ressentent et d'orienter l'industrie ou le génie des matériaux vers les meilleurs choix avec un coût minimum aussi nombreuses qu'elles soient, les méthodes de modélisation et de simulation commencent toutes du même principe, à savoir que la connaissance des propriétés d'un matériau donné est étroitement liée à la détermination de son énergie totale.

La première différence que l'on peut constater entre les matériaux c'est la nature de leurs liaisons (covalentes, ioniques, métalliques, ...). Les premières approches ont alors évidemment cherché à modéliser cette dernière à l'échelle atomique. Ceci a donné naissance à un grand nombre d'approches classiques empiriques, semi-empiriques ou ab-initio.

Cependant, si le but est de déterminer les propriétés électroniques et optiques, le cristal ne doit pas être décrit par un simple système d'atomes, mais il s'avère indispensable de tenir compte des électrons et ainsi de traiter un système d'ions et d'électrons en interaction. Toute la difficulté réside dans le fait qu'un tel système ne peut être décrit par les lois de Newton classiques, mais il est régi par la mécanique quantique, autrement dit par l'équation de Schrödinger.

Les premières méthodes « quantiques » développées dans ce but, sont celles de Hartree et de Hartree-Fock [2,3]. Moyennant certaines approximations, ont transformé la fameuse équation de Schrödinger en un système d'équations que l'on peut résoudre numériquement. Ces méthodes souffrent cependant de deux inconvénients: elles nécessitent un calcul énorme pour un solide et surtout, elles omettent la corrélation électronique, qui est la principale caractéristique du comportement quantique des électrons. Ces problèmes sont pu être contournés avec l'avènement de la théorie de la fonctionnelle de densité « DFT » qui est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964) [4], où l'équation de Schrödinger est remplacée par une autre équivalente mais ayant pour seule variable la densité électronique.

L'approximation de la densité locale LDA [5], avec ses extensions relativement récentes GGA [6] et EV-GGA [7], a apporté la solution qui permet aux méthodes quantiques, dites aussi méthodes du premier-principe, de se développer et d'arriver à un stade très élaboré.

Il est possible actuellement de calculer l'énergie totale, la structure de bandes et toutes les propriétés qui en découlent, avec une précision très satisfaisante. Dans la pratique, pour déterminer l'énergie totale dans le cadre de la DFT, il est nécessaire de passer par la résolution auto-cohérente et d'une forme approximative du potentiel d'échange-corrélation d'un système d'équations, dites équations de Kohn et Sham [8]. La procédure nécessite le choix d'un potentiel ionique, d'une base de fonctions d'onde et une forme approximative du potentiel d'échange-corrélation qui serviront à développer les fonctions propres de l'Hamiltonien lors de la résolution du système d'équations.

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

méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la DFT n'utilise que les propriétés intrinsèques des matériaux.

Ce travail de thèse contribue à l'étude des propriétés structurales, électroniques, optiques, mécaniques et thermodynamiques du composé $M\text{BeH}_3$ ($M=\text{Li}, \text{Na}$ et K). La totalité du travail est numérique et utilise les méthodes de calcul du premier principe implémentées dans le code Wien2k. A notre connaissance, il n'existe que très peu de travaux théoriques sur ces matériaux. Récemment, une étude sur les propriétés structurales et électroniques de ces derniers a été effectuée par la méthode PAW (The projected-augmented-wave) dans le code (VASP) [9,10].

Le manuscrit est structuré autour de quatre chapitres, en plus de l'introduction et la conclusion générale.

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) et celle du gradient généralisé (GGA).

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 étudier la production et le stockage de l'hydrogène.

Le quatrième chapitre résume nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec d'autres travaux théoriques disponibles dans la littérature. Ce dernier chapitre comporte trois grandes parties:

Dans la première partie nous rassemblons les résultats des calculs effectués sur les propriétés structurales et électroniques des trois hydrures. Nous avons calculé le paramètre du réseau, le module de compressibilité, sa dérivée et les densités d'états pour $M\text{BeH}_3$ ($M=\text{Li}, \text{Na}$ et K). Concernant les structures de bandes, les calculs ont été effectués en utilisant les quatre approximations LDA, GGA, EV-GGA et mBJ.

La deuxième partie fait le point sur les propriétés optiques du $M\text{BeH}_3$ ($M=\text{Li}, \text{Na}$ et K). Ainsi la détermination des deux parties de la fonction diélectrique réelle et imaginaire, ce qui nous a permis d'évaluer d'autres propriétés optiques tel que l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction et la réflectivité.

La troisième partie est consacrée à la présentation des propriétés mécaniques et thermiques de nos matériaux. C'est dans cette dernière partie que nous avons développé les calculs des constantes élastiques et de quelques propriétés thermiques avec le modèle quasi harmonique

de Debye. Nous avons étudié les effets de la pression et de la température sur le volume de la maille primitive, le module de compressibilité, les capacités calorifiques C_V et C_P , la dilatation thermique et la température de Debye.

Finalement, une conclusion générale pour clôturer ce travail.

Référence:

- [1] A. Chaise, Thèse de Doctorat, Université de Joseph Fourier–Grenoble 1 (2008).
- [2] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, **89** (1928).
- [3] V. Fock, Z. Phys. 61, **126** (1930).
- [4] P. Hohenberg , W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).
- [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).
- [7] E. Engel, S. H. Vosko, Phys. Rev. B **47**, 20 (1993).
- [8] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133,**140** (1965).
- [9] P. Vajeeston, P. Ravindran, H. Fjellvåg, Inorg. Chem. **47**, 508 (2008).
- [10] M. Santhosh , S. Kanagaprabha, R. Rajeswarapalanichamy, G. Sudha priyanga, K. Iyakutti, J. Phys .Chem, 81, **34** (2015).



Chapitre I

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

I.1. Introduction:

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électron et des noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique [1].

Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme l'a déclaré Dirac (en 1929) le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises. Pour décrire un matériau, il faut savoir ces propriétés (électroniques, structurales, optiques...). Et cela implique la connaissance des interactions entre les électrons et ions qui le constituent. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger [2].

Au cours de ce chapitre, nous allons discuter les différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe. Ces approximations communes aux deux méthodes HF et DFT sont les suivantes.

L'approximation adiabatique (Born-Oppenheimer) consiste à la séparation des mouvements nucléaires et électroniques. L'équivalence entre un système de particules en interaction et un système de particules indépendantes amène à faire l'approximation de Hartree-Fock qui se révèle à travers la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonctions spin orbitales mono électroniques, alors qu'en DFT c'est la densité électronique du système qui est exprimée comme une somme des densités associées à chaque particule.

I.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin:

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires: Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules qui est l'origine de leurs propriétés. Toute l'information que l'on peut obtenir sur un système composé de N ions et n électrons, est contenue dans la fonction d'onde Ψ du système; elle est une fonction de coordonnées des noyaux et des électrons, obtenue par la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps qui s'écrit sous la forme [2]:

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

Où H est l'Hamiltonien du cristal qui contient tous les termes d'énergie (énergie cinétique et potentielle), aussi bien ceux apportés par les noyaux que ceux apportés par les électrons. E est l'énergie total du cristal et Ψ est la fonction d'onde du système, elle contient toute l'information du système.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots \dots \dots \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \vec{R}_{N_\alpha}) \quad (\text{I.2})$$

\vec{r}_i $i=1\dots N_e$ représente les coordonnées des électrons, N_e est le nombre d'électrons et \vec{R}_i $i=1\dots N_\alpha$ sont les coordonnées des noyaux, N_α est le nombre d'atomes dans le système. L'opérateur Hamiltonien comprend toutes les formes d'énergie notamment:

1-L'énergie cinétique totale des électrons:

$$T_e = \sum_{i=0}^{N_e} T_i = \sum_{i=0}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) \quad (\text{I.3})$$

Avec m: la masse de l'électron.

2-L'énergie cinétique totale des noyaux:

$$T_z = \sum_{\alpha} T_{\alpha} = \sum_{\alpha=0}^{N_{\alpha}} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_{\alpha}}{2M_{\alpha}} \right) \quad (\text{I.4})$$

Avec M_{α} : la masse du noyau.

3-L'énergie d'interaction des électrons deux par deux $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$:

$$U_e = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} \quad (\text{I.5})$$

4-L'énergie d'interaction des noyaux deux par deux:

$$U_z = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^k \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^k U_{\alpha\beta} \quad (\text{I.6})$$

Z_{α} et Z_{β} sont les nombres atomiques des noyaux α et β .

5-L'énergie d'interaction noyaux – électrons:

$$U_{ez} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} U_{i\alpha} \quad (\text{I.7})$$

L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme:

$$(T_e + T_z + U_e + U_z + U_{ez}) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2 \dots) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2 \dots) \quad (\text{I. 8})$$

Cette équation contient $3(Z+1) N_\alpha$ variables, et puisqu'on trouve dans un 1 cm^3 d'un solide cristallin près de 10^{22} atomes, il est plus qu'évident que l'on ne saurait obtenir une solution car il s'agit d'un problème à N corps qui n'est résolu qu'en moyennant un certain nombre d'approximations. La première c'est l'approximation de Born-Oppenheimer (approximation adiabatique).

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

Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est beaucoup plus supérieure à celle des électrons. Ces électrons se trouvent à tout moment dans l'état fondamental correspondant à la position courante des noyaux, c.-à-d. pour des particules aussi rapides que le sont les électrons ce sont les positions instantanées des noyaux qui importent. Quant aux noyaux, leur mouvement ne pourra être affecté par la position instantanée de chacun des électrons, ce n'est que la moyenne des mouvements de l'ensemble des électrons qui peut avoir de l'importance [3].

L'hypothèse la plus grossière que l'on pourrait faire est celle imposerait que les noyaux atomiques soient immobiles. En adoptant cette hypothèse, on simplifie notablement l'équation de Schrödinger, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante, mais que l'on peut rendre nulle par un choix convenable de l'origine.

Compte tenu de ce que $T_z = 0$ et $U_z = 0$ nous pouvons définir une fonction d'onde Ψ_e comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau Hamiltonien, c'est l'Hamiltonien des électrons qui est donnée par:

$$H_e = T_e + U_e + U_{ez} \quad (\text{I. 9})$$

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit:

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{I. 10})$$

$$\left[\sum_{i=0}^{N_e} \left(-\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \right] \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}_\alpha)$$

$$= E_e(\vec{R}_\alpha^\circ) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}_\alpha^\circ) \quad (\text{I. 11})$$

Dans cette équation comme dans l'expression de Ψ_e le \vec{R}_α° figure non plus comme une variable mais plutôt comme un paramètre.

E_e : représente l'énergie des électrons qui se meuvent dans le champ créé par des noyaux fixes.

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction Ψ . En outre, tous les termes de l'Hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree –Fock [4].

I.4. L'approximation de Hartree:

Les simplifications résultantes de l'approximation de Born-Oppenheimer montrent que la fonction d'onde des électrons satisfait à l'équation (I-10).

Cette dernière équation ne peut-elle non plus; être résolue à moins de la réduire à une équation concernant une seule particule; il faut donc trouver un moyen qui permettrait de tenir en compte des interactions entre les électrons, tout en substituant un système d'électrons indépendant à un système d'électrons en interaction [4].

Supposons que nous pouvons trouver un champ qui crée à l'emplacement de l'électron i un champ identique à celui produit par tous les autres électrons et désignons par Ω_i l'énergie potentielle de l'électron dans ce champ. Il est évident que cette énergie ne dépend que des coordonnées de l'électron i considéré, $\Omega_i = \Omega_i(\vec{r}_i)$.

L'énergie d'interaction de toutes ces paires d'électrons du cristal peut être mise sous la forme d'une somme des termes Ω_i :

$$\frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rightarrow \sum_{i=1}^{N_e} \Omega(\vec{r}_i) \quad (\text{I. 12})$$

L'énergie potentielle $\Omega(\vec{r}_i)$ d'un électron i dépend non seulement des mouvements de tous les autres électrons, mais indirectement de son propre mouvement. On peut déduire que le champ $\Omega(\vec{r}_i)$ non seulement détermine le mouvement de l'électron (i); mais il est à son tour une fonction.

Admettant que la valeur de ce champ soit déjà déterminée, nous pourrions alors mettre l'Hamiltonien H_e sous la forme:

$$\begin{aligned} H_e &= \left[\sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_e} U_{ij} + \sum_{i\alpha} U_{i\alpha} \right] = \sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \sum_{i=1}^{N_e} \Omega_i(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^{N_e} U_i(\vec{r}_i) \\ &= \sum_{i=1}^{N_e} H_i \end{aligned} \quad (\text{I.13})$$

Avec

$$U_i(\vec{r}_i) = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} U_{i\alpha}$$

Où: H_i l'Hamiltonien correspondant à l'électron i :

$$H_i = \left(-\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \Omega_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I.14})$$

I.4.1. Formulation du potentiel effectif:

Dans (I.14) le potentiel $U_i(\vec{r}_i)$ est dû à l'interaction des électrons-noyaux [1]. Dans l'approximation de Hartree on considère que les autres électrons forment une distribution de charge négative $\rho(\vec{r}')$ c'est -à-dire que l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(\vec{r})$ provenant de l'ensemble des électrons voisins, le potentiel résultant est exprimé par le terme direct, ce dernier effet est plus délicat à prendre en compte [4]:

$$U_i(\vec{r}_i) = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (\text{I.15})$$

$U_i(\vec{r}_i)$: Le potentiel qui subit l'électron i dans le champ de tous les noyaux α .

$$\Omega_i(\vec{r}_i) = V_H(\vec{r}_i) = -e \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} \quad (\text{I.16})$$

$\Omega_i(\vec{r}_i)$: C'est le potentiel de Hartree.

Enfin on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions:

$$V_{eff} = \Omega_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I.17})$$

Le terme (I.15) est à un seul centre en r_i , alors que (I.16) est à deux centres en r et r' . Nous en verrons la conséquence dans les approches suivantes.

I.4.2. L'équation d'onde dans l'approche de Hartree:

Avec le potentiel effectif exprimé en (I.17), l'équation de Schrödinger pour un électron indépendant i s'écrit:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi_i(\vec{r})+V_{eff}(\vec{r})\Psi_i(\vec{r})=E_i\Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.18})$$

Les fonctions propres résultantes de la solution permettent de calculer une nouvelle densité électronique est:

$$\rho(\vec{r})=\sum_i\Psi_i^*(\vec{r})\Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.19})$$

Ceci sous-tend bien le cycle auto-cohérent, puisque la fonction d'onde et la densité électronique (et donc le potentiel) sont inter-dépendantes. Un grand mérite de cette approche est donc d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique.

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

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est incomplètement décrit. Ainsi peut-on présenter la différence entre l'énergie du système multiélectronique réel et celle obtenue dans l'approximation de Hartree comme celle qui représente le restant des interactions électroniques. Une des interactions ainsi manquantes est l'échange [4,5]. C'est l'effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité:

$$\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3,\dots,\vec{r}_i,\dots,\vec{r}_j,\dots,\vec{r}_{Ne})=-\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3,\dots,\vec{r}_j,\dots,\vec{r}_i,\dots,\vec{r}_{Ne}) \quad (\text{I.20})$$

Où

$\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3,\dots,\vec{r}_i,\dots,\vec{r}_j,\dots,\vec{r}_{Ne})$ est la fonction d'onde du système à N corps résultant de la combinaison linéaire de fonctions mono-électroniques.

I.5.1. Le principe d'exclusion de Pauli et l'échange:

Le principe d'exclusion de Pauli est la cause directe de cette antisymétrie. La conséquence essentielle est que le mouvement des paires d'électrons de même spin est corrélé [6]. On peut montrer l'antisymétrie de la fonction d'onde par une séparation spatiale entre les électrons de même spin d'un système à N électrons et cette fonction d'onde décrite par une

combinaison linéaire de fonction mono-électroniques avec en plus la prise en compte de l'antisymétrie de l'ensemble. Ceci ne peut être obtenu qu'avec un produit de fonctions comme celui donné dans l'équation (I.19). Une généralisation permettant d'incorporer l'antisymétrie est assurée en remplaçant la fonction d'onde de Hartree par un déterminant de Slater [7].

$$\Psi(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \cdots & \Psi_1(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \Psi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \cdots & \Psi_2(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_{N_e}(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \Psi_{N_e}(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \cdots & \Psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \end{bmatrix} \quad (\text{I.21})$$

Où N_e : est le nombre d'électrons, le spin représenté par $\vec{\sigma}_i$ et Ψ_i est la fonction d'onde mono-électronique qui dépend des coordonnées spatiales \vec{r}_i du spin des électrons $\vec{\sigma}_i$.

Ce déterminant comprend des fonctions d'onde mono-électroniques comme combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree dans lesquelles des permutations de \vec{r}_i modulées par des poids ± 1 sont effectuées de manière à obéir à la règle d'exclusion de Pauli (I.22). Suivant une procédure variationnelle la meilleure fonction satisfait les équations de Hartree-Fock [4,5]:

$$\begin{aligned} \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) + V_N(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) - \sum_j \int \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi_j^*(\vec{r}') \Psi_i(\vec{r}') \Psi_j(\vec{r}) \\ = E_e \Psi_e(\vec{r}) \end{aligned} \quad (\text{I.22})$$

Les équations de Hartree-Fock (I.22) diffèrent de celles de Hartree par le terme d'échange avec une forme intégrale d'opérateur, il est non linéaire en Ψ_i : La complexité ajoutée par la prise en compte de l'échange est considérable. Elle rend les calculs de type Hartree-Fock difficiles à mener pour des systèmes dépassant les petits ensembles des molécules.

On voit donc que l'Hamiltonien mono-électronique contient un terme qui décrit l'interaction coulombienne classique entre électrons (terme de Hartree) et un terme purement quantique (terme d'échange) qui résulte de l'application du principe de Pauli, ce terme qui est attractif atténue le caractère répulsif des interactions coulombiennes entre électrons [7]. Il traduit le fait que deux électrons de même spin ne peuvent occuper la même position. Ainsi chaque électron est entouré d'un trou d'échange qui maintient les autres électrons à une certaine distance, ce qui diminue la répulsion coulombienne qui est une fonction décroissante de la distance entre les particules ayant une charge de même signe. L'approximation d'Hartree-Fock permet donc d'aborder le problème à N corps comme un problème à un seul corps; dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif qui est en partie généré

par les autres électrons. C'est pourquoi il faut résoudre l'équation de Schrödinger de façon auto cohérente à partir d'un ensemble d'états initiaux; pour cela on procède de la façon suivante:

a) On suppose une distinction spatiale des électrons, ce qui détermine l'énergie d'interaction entre électrons ainsi que le potentiel de Hartree en tout point de l'espace.

b) On résout de façon cohérentes les équations mono-électroniques (I.10).

*pour cela on choisit une base initiale d'orbitales, généralement des orbitales atomiques ou ondes planes, à l'aide de cette base on calcule les potentiels d'interaction $V_H(\vec{r})$ et $V_X(\vec{r})$ que l'on introduit dans les équations mono électroniques.

*La résolution des équations mono électroniques est alors possible et fournit une deuxième fonction mono électroniques à partir desquelles on réévalue les termes $V_H(\vec{r})$ et $V_X(\vec{r})$.

*On réitère la procédure jusqu'à ce que l'on obtienne une fonction, mono électronique ainsi que les valeurs propres qui n'évoluent plus (valeurs stationnaires).

c) On calcule alors l'énergie totale du système d'atomes de façon à minimiser cette énergie totale.

Cette méthode qui est assez lourde, n'est pas pour autant exacte. En effet l'état fondamental correspond à un minimum global sur un ensemble de fonction beaucoup plus étendues que celui couvert par un déterminant de Slater [7]. Ainsi en utilisant la fonction d'essai (I.22) on ne peut espérer qu'à obtenir une borne supérieure de l'énergie de l'état fondamental.

On montre néanmoins que l'on s'approche graduellement de l'état fondamental en écrivant Ψ comme une somme de déterminants de Slater cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de densité est souvent utilisée car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs.

I.6. La théorie de la fonctionnelle de la densité:

Pour résoudre l'équation de Schrödinger avec N_e électrons, on doit utiliser des méthodes approximatives qui permettent de reproduire plus exactement les quantités physiques contenant le plus d'informations. Il existe une méthode plus moderne, probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) permettant d'obtenir la densité électronique ρ . Cette méthode est basée sur le postulat proposé par Tomas [8] et Fermi [9] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange et de corrélation qui surgissent entre les

électrons. Cependant, ce défaut fut corrigé par Dirac [10], qui a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique.

I.6.1. L'approche 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. La théorie de Thomas-Fermi considère un système d'électrons en interaction dans un champ de coulomb $V_e(\vec{r})$ créée par l'ensemble des noyaux fixes [11].

L'énergie totale du système se constitue par:

- 1- l'énergie cinétique des électrons.
- 2- Leur interaction coulombienne.
- 3- Leur interaction avec noyaux.

Pour simplifier l'écriture de cette énergie totale, la théorie a fait une approximation très draconienne et représente l'énergie cinétique par l'énergie cinétique d'un gaz d'électron uniforme. On sait que l'énergie cinétique par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement de la densité ρ des électrons donnés comme suit [9]:

$$E_C = 3(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \hbar^2 \rho^{\frac{3}{5}} / 10m \quad (\text{I.23})$$

I.6.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn:

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn [12] (1964). Les deux théorèmes sont comme suit:

Théorème 01:

L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\vec{r})$ pour un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ donné. Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde.

En conséquence, l'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental ρ_0 comme suit:

$$E = \langle \varphi | H | \varphi \rangle = F[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) dr \quad (\text{I.24})$$

$$F[\rho] = \langle \varphi | U + T | \varphi \rangle \quad (\text{I.25})$$

T et U sont respectivement l'énergie cinétique et l'interaction inter-particules qui ne dépendent pas du potentiel extérieur.

On fait appel à l'approximation de Hartree, on trouve:

$$F[\rho] = \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[\rho] \quad (\text{I. 26})$$

$G[\rho]$ représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique $F[\rho]$ et $G[\rho]$ sont valables quel que soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

Théorème 02:

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité de particules de l'état fondamental vérifie:

$$E(\rho_o) = \text{Min } E(\rho) \quad (\text{I. 27})$$

Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie $E[\rho]$ et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

I.6.3. Les équations de Kohn-Sham:

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électroniques Ψ_i qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière auto-cohérente.

L'équation est donnée par [13]:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I. 28})$$

$\Psi_i(\vec{r})$: la fonction d'onde de l'électron i

$V_{ion}(\vec{r})$: le potentiel ionique.

$V_H(\vec{r})$: le terme de Hartree donné par:

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{I. 29})$$

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange-corrélation E_{XC} par rapport à la densité:

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{I. 30})$$

Donc les équations de Kohn-Sham (K-S) peuvent s'écrire sous la forme:

$$H \Psi_i(\vec{r}) = \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff} \right\} \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (I.31)$$

Où chaque électron subi l'effet du potentiel effectif créé par tous les noyaux et les autres électrons, ce potentiel est donné par:

$$V_{eff} = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j + V_{XC}(\vec{r}) \quad (I.32)$$

Les orbitales des (K-S) sont décrites par l'expression suivante:

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_j C_{ij} \phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad (I.33)$$

$\phi_j(\vec{k}, \vec{r})$: sont les fonctions de base.

C_{ij} : les coefficients de développement.

Les solutions des équations (K-S) reviennent à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupés qui minimisent l'énergie totale. Si les bases sont données, la matrice Hamiltonienne H et de chevauchement S sont construites, L'équation séculaire est définie comme suit:

$$(H_{ij} - \varepsilon_i S_{ij}) C_i = 0 \quad (I.34)$$

Où

$$H_{ij} = \langle \varphi_i^b | H | \varphi_j^b \rangle \quad (I.35)$$

$$S_{ij} = \langle \varphi_i^b | \varphi_j^b \rangle \quad (I.36)$$

H: représente la matrice hamiltonienne.

S: la matrice de recouvrement.

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formule pour $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ et pour cela, on est obligé de passer par des approximations.

I.6.4. La fonctionnelle d'échange-corrélation:

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

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de deux catégories [14]: L'effet d'échange, encore appelé corrélation de fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de Hartree-Fock le prend

en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde Ψ .

L'effet de corrélation désigne la répulsion entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter-électroniques coulombienne, il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœurs.

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

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 qui sont *LDA* et *GGA* [14].

I.7. L'approximation de la densité locale (LDA):

L'approximation de la densité local (*Local Density Approximation LDA*) [15] considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point \vec{r} , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point \vec{r} [16,17]. Ainsi, en un point r auquel correspond une densité $\rho(\vec{r})$ il sera associé à un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité $\rho(\vec{r})$. L'énergie d'échange et corrélation $E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ s'exprime alors de la manière suivante:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (I.37)$$

Où $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ désigne l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz homogène d'électrons, de densité ρ . Le potentiel d'échange-corrélation lui correspondant est:

$$V_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (I.38)$$

Enfin, le terme $E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ de la relation (I.37) peut être approximé par une somme de deux contributions (cas linéaire), l'une correspondant au terme d'échange, l'autre au terme de corrélation [15]:

$$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho] = \varepsilon_X^{LDA}[\rho] + \varepsilon_C^{LDA}[\rho] \quad (I.39)$$

Où le terme d'échange, terme dit « d'échange de Dirac » est donné par:

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I. 40})$$

La partie corrélation, quant à elle, ne peut pas être exprimée de manière exacte.

Pour cela, des paramétrisations de fonctionnelles d'échange-corrélation ont été développées par Wigner [18], Vosko-Wilk-Nussair [19], Perdew-Zunger [20] à l'aide de calculs Monte-carlo quantiques variationnels (Variational Quantum Monte-Carlo VQMC) effectué par Ceperley et Alder [21].

I.7.1. La méthode $X\alpha$:

Cette approximation dite la méthode $X\alpha$ a été formulé par Slater [7] en 1951. Dans cette méthode l'énergie d'échange est donnée par:

$$E_{x\alpha}[\rho] = -\frac{9}{4} \alpha \left(\frac{3}{4\pi} \right) \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) d\vec{r} \quad (\text{I. 41})$$

L'énergie d'échange $E_{x\alpha}[\rho]$ est donnée ici comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ et contient un paramètre ajustable. Ce paramètre α a été optimisé empiriquement pour chaque atome [22] et sa valeur est entre 0.7 et 0.8 pour la plus part des atomes. Pour un gaz homogène, sa valeur est exactement 3/2 [23].

Avec la méthode $X\alpha$, Slater a pu exprimer l'énergie et le potentiel par une fonction proportionnelle à la puissance $\frac{1}{3}$ de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Le potentiel (dit de Kohn-Sham-Gaspàr [23]), est donné par:

$$V_x(\vec{r}) = -\frac{2}{3} 6\alpha \left[\frac{3}{4\pi} \rho(\vec{r}) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I. 42})$$

I.7.2. L'approximation de Ceperley et Alder:

Dans cette approximation l'énergie $\varepsilon_x(\vec{r})$ est considérée comme étant l'énergie de Dirac:

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = -C_x \rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I. 43})$$

Avec

$$C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I. 44})$$

Ce qui donne [24]:

$$V_x = -\frac{C_x}{3} \rho^{\frac{-2}{3}} \quad (\text{I. 45})$$

L'énergie de corrélation $\varepsilon_c(\vec{r})$ est paramétrisée par Perdew et Zunger [20] par un calcul de Monté Carlo. Ainsi en posant:

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho(\vec{r})} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (I.46)$$

r_s : est le paramètre de séparation inter-électroniques.

Selon la valeur de r_s on peut définir la relation de V_c comme suit:

$$V_c = \begin{cases} 0.03 \ln(r_s) - 0.0583 + 0.0012 r_s \ln(r_s) - 0.084 r_s & r_s < 1 \\ -0.01423 \frac{1 + 1.2284 \sqrt{r_s} + 0.444 r_s}{(1 + 1.0529 \sqrt{r_s} + 0.3334)^2} & r_s \geq 1 \end{cases} \quad (I.47)$$

I.7.3. L'approximation de Hedin et Lundqvist (H-L):

L'approximation de (H-L) [25] est la plus utilisée, pour déterminer séparément les termes d'échange et de corrélation. Le terme d'échange est donné par:

$$\varepsilon_x = \frac{-3 e^2}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{\frac{1}{3}} = -\frac{3e^2}{4\pi\alpha r_s} \quad (I.48)$$

Où r_s : est le paramètre d'un gaz d'électrons vérifiant la condition.

$$\frac{3\pi}{3} (r_s \alpha_B)^3 = \frac{1}{\rho} \quad (I.49)$$

Le terme du potentiel d'échange prend la forme suivante:

$$V_x(r_s) = \varepsilon_x(r_s) - \frac{r_s}{3} \cdot \frac{d\varepsilon_x(r_s)}{dr} = \frac{4}{3} \varepsilon_x(r_s) \quad (I.50)$$

L'énergie de corrélation de **Hedin- Lundqvist** est exprimée comme suit:

$$\varepsilon_c(r_s) = -\frac{C e^2}{2} \left[(1 + x^3) \log \left(1 + \frac{1}{x} \right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (I.51)$$

$C=0.045$ et $x = \frac{r_s}{21}$ avec $A=21$

Le potentiel de corrélation est donné par:

$$V_c(r_s) = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \cdot \frac{d\varepsilon_c(r_s)}{dr_s} = -\frac{C e^2}{2} \log \left(1 + \frac{1}{x} \right) \quad (I.52)$$

I.7.4. La généralité de L'approximation LDA (LSDA):

La généralité de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit à la LSDA. L'introduction du spin consiste à prendre en compte deux populations $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$ dans la matrice de densité, Le système et ε_{xc} sont alors décrits par ces deux fonctions.

Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est définie par [26, 27]:

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \varepsilon_{XC}^{LSDA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (I.53)$$

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.8. L'approximation du gradient généralisé (GGA):

Dans l'approximation du gradient généralisé, l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} est une fonction de la densité électronique et de son gradient:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (I.54)$$

$\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$: le gradient de la densité électronique.

f_{xc}^{GGA} dépend en particulier de la GGA utilisée.

Les travaux de Perdew et ces collaborateurs [28] qui sont appliqués sur plusieurs systèmes ont montré des résultats prometteurs. Par exemple pour le Fer, la LDA a montré que le fcc-Fe non magnétique avait une énergie totale plus basse que celle du bcc-Fe ferromagnétique.

Expérimentalement, ils ont observé que le bcc-Fe possède l'état fondamental la plus basse et qui a été confirmé par les calculs ab-initio avec l'utilisation de GGA. Ces travaux montrent que l'approximation GGA fait des améliorations importantes sur les résultats obtenus par rapport à ceux des LDA.

I.8.1. L'approximation EV-GGA:

Il est bien connu que la LDA et la GGA sous-estiment les gaps d'énergie. Ceci est principalement dû au fait qu'elles ont des formes simples qui ne sont pas suffisamment flexibles pour obtenir la forme exacte du potentiel d'échange-corrélation. Engel et Vosko, en considérant ce déficit ont construit une nouvelle forme de la fonctionnelle de la GGA qui a été désignée pour donner un meilleur potentiel d'échange et de corrélation. Cette approche, qui s'appelle EV-GGA [29], fournit un meilleur gap et quelques autres propriétés qui dépendent principalement de l'exactitude du potentiel d'échange et de corrélation. Par contre, dans cette méthode, les quantités qui dépendent d'une description exacte de l'énergie d'échange E_{xc} telle que le volume d'équilibre et le module de compressibilité (Bulk modulus) sont en désaccord avec l'expérience.

I.8.2. L'approximation mBJ:

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [30], a été récemment publiée par Tran et Blaha [31]. Il s'agit du potentiel mBJ « modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel TB: Tran-Blaha) qui a été implémenté dans la dernière version du code ab initio Wien2k.

Tran et Blaha [32] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) [30] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c.-à-d. le potentiel effectif optimisé (PEO) « the optimized effective potential (OEP) ». Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha [31] ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses (à cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnelles hybrides [33-35] et la méthode GW [36-38]. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha [31] a la forme suivante:

$$U_{\chi;\sigma}^{mBJ}(r) = cU_{\chi;\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (I.55)$$

Où:

$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2$ est la densité des électrons. $t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma}|^2$ est la densité de l'énergie cinétique et

$$U_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left[1 - e^{x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \right] \quad (I.56)$$

est $U_{x,\sigma}^{BR}(r)$ le potentiel de Becke-Roussel (BR) [39] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange. L'indice σ est la notation de spin.

Le terme X_{σ} dans l'équation (I.56) 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_{σ} a été calculé en utilisant la relation suivante:

$$b_{\sigma} = \left[\frac{x_{\sigma}^3 e^{-x_{\sigma}}}{(8\pi\rho_{\sigma})} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (I.57)$$

Dans l'équation (I.55), c a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{|\vec{\nabla}\rho(r)|}{\rho(r)}$ [39]:

$$c = \alpha + \beta \left(\left(\frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\vec{\nabla}\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (I.58)$$

α et β sont des paramètres libres ($\alpha = -0.012$ (sans dimension) et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$) et V_{cell} est le volume de la maille élémentaire.

L'équation (I.55) a été choisie de manière à rétablir le potentiel d'échange de la LDA $U_x^{LDA}[\rho(r)] = -\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} (2\rho_\sigma(r))^{\frac{1}{3}}$ (quelque soit la valeur de c) pour une densité d'électrons constante. En plus, le potentiel BR $U_{x,\sigma}^{BR}(r)$ est pris égal au potentiel de Slater $U_{x,\sigma}^{slater}(r)$ qui représente la moyenne du potentiel de Hartree-Fock [7] ($U_{x,\sigma}^{BR}(r) \approx U_{x,\sigma}^{slater}(r)$) Il en résulte que le potentiel BR se réduit à $3/2$ du potentiel U_x^{LDA} et le second terme de l'équation (II.55) (sans (3c-2)) se réduit en $-\frac{1}{2}U_x^{LDA}$ puisque $t_\sigma = \left(\frac{3}{20}\right) (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \times (2\rho_\sigma(r))^{\frac{5}{3}}$ pour une densité constante.

Pour $c=1$, le potentiel BJ original est reproduit. En variant c pour un matériau donné, il a été constaté [31] que pour plusieurs solides, l'énergie de gap augmente d'une façon monotone par rapport à c . Spécifiquement, pour les solides ayant des petits gaps, c_{opt} (la valeur de c qui mène à un accord parfait par rapport à l'expérience) s'étend de 1.1 à 1.3 alors que pour les solides ayant un gap plus large, c_{opt} est plus grand (sa valeur varie de 1.4 à 1.7).

En s'inspirant du principe des fonctionnelles hybrides écrantées (Screened Hybrid Functional, HSE) [40] Tran et Blaha [31] ont utilisé l'équation (I.55) pour ajuster la valeur de c par rapport à la valeur de c_{opt} . Donc, l'équation (I.55) est considérée comme étant une sorte de potentiel hybride dont la valeur du potentiel d'échange « exacte » est donnée par c . [31] Cependant, à la différence des deux méthodes précédentes, l'approche mBJ propose une correction sur le potentiel-XC, et non sur la fonctionnelle d'énergie XC.

L'enjeu maintenant est de déterminer à partir de ces équations les fonctions d'ondes qui à leur tour vont déterminer la densité électronique sachant que le potentiel effectif dépend de cette densité. Il s'agit d'un processus auto-cohérent où self consistent. A partir d'une densité initiale, le potentiel est alors calculé et les équations de (K-S) sont résolues pour les orbitales i . À partir de ces orbitales, une nouvelle densité est calculée et la procédure est répétée à nouveau jusqu'à la convergence.

I.9. L'auto-cohérence dans les calculs:

Pour simplifier les calculs, En résolvant les équations de (K-S) pour les points de symétrie dans la première zone de Brouillon. Ces solutions s'obtiendront d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure I-1 .On commence par une densité d'essai ρ_{in} pour la première itération. Typiquement, on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcule la matrice de (K-S), et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales de (K-S), à cette étape, en calculant la nouvelle densité ρ_{out} . Si la densité où l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la première étape et en mélangeant les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (I.59)$$

i: représente la i^{eme} itération.

α : un paramètre de mélange (mixage).

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après.

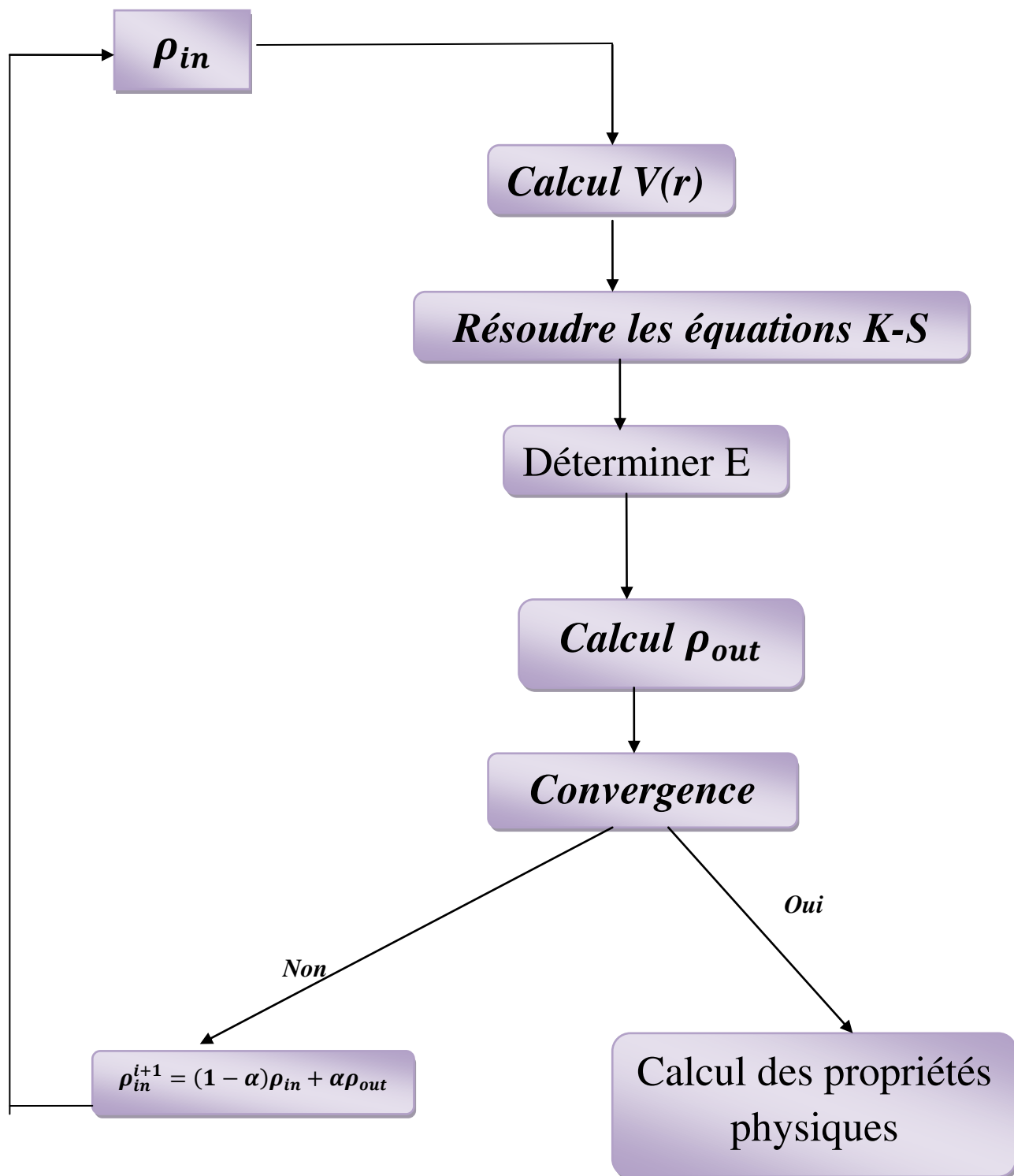


Figure I-1: L'organigramme du calcul self consistant de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.

Références:

- [1] I. H. Calderon, ****Optical properties and electronic structure of wide band gap II-VI semiconductors****, in *II-VI semiconductors materials and their Applications*, Taylor and Francis New York, **113-170** (2002).
- [2] C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide*. 5^e édition Dunod (1972).
- [3] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **87**, 457 (1927).
- [4] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [5] V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126 (1930); **62**, 795 (1930).
- [6] C. Chauvin, *Thèse de Doctorat, Université de Grenoble* (2005).
- [7] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
- [8] L.H. Thomas, *Proc. Cam. Phil. Soc.*, **26**, 376 (1930).
- [9] E. Fermi, *Z. Phys.*, **48**, 73 (1928).
- [10] P. A. M. Dirac, ****Note on exchange phenomena in the Thomas -Fermi atom**** *Proc. Cambridge Phil. Roy.Soc.* **26**, 376 (1930).
- [11] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [12] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [13] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **1133**, 140 (1965).
- [14] A. Boumaza. *Thèse de Doctorat, Université d'Annaba* (2014).
- [15] R. M. Dreizler and J. da Provincia, *Density Functional Methods in Physics*, (1985), (Plenum, NewYork).
- [16] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [17] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh et C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [18] E. P. Wigner, *Trans. R. Faraday Soc.*, **34**, 678 (1938).
- [19] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nussair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [20] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [21] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [22] K. Schwartz. *Phys. Rev. B* **5**, 2466 (1972).
- [23] R. Gaspar, *Acta Phys. Hung.* **3**, 85 (1954).
- [24] M. B. Kanoun. *Thèse de doctorat. Université de Tlemcen*. (2004).
- [25] L. Hedin and B.I. Lundqvist, *J. Phys. C* **4**, 2064 (1971).
- [26] P.M. Marcus, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **1**, 567 (1967).
- [27] N. Elyashar and D.D. Koelling, *Phys. Rev. B* **13**, 5362 (1976).
- [28] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, *Phys. Lett.* **77**, 3865 (1996).

- [29] E. Engel, S. H. Vosko, *Phys. Rev. B* **47**, 20 (1993).
- [30] A D. Becke, E R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **124**, 221101 (2006).
- [31] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 226401 (2009).
- [32] Tran F, Blaha P and Schwars K, *J. Phy. Condens. Matter* **19**, 196208 (2007).
- [33] J. Heyd, J E. Peralta, G E. Scuseria and R L. Martin, *J. Chem. Phys.* **123**, 174101 (2005).
- [34] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I C. Gerber and J G. Angyan, *J. Chem. Phys.* **124**, 154709 (2006).
- [35] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I C. Gerber et J G. Angyan, *J. Chem. Phys.* **125**, 249901 (2006).
- [36] W G. Aulbur, M. Stadele, and A. Gorling, *Phys. Rev. B* **62**, 7121 (2000).
- [37] S V. Faleev, M V. Schilfgaard and T. Kotani, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 126406 (2004).
- [38] M. Shishkin, M. Marsman and G. Kresse, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 246403 (2007).
- [39] A D. Becke, M R. Roussel, *Phys. Rev. A* **39**, 3761 (1989).
- [40] A V. Krukau, G E. Scuseria, J P. Perdew and A. Savin, *J. Chem. Phys.* **129**, 124103 (2008).



Chapitre II

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

II.1. Introduction:

Il existe plusieurs méthodes de calcul des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales:

- ✓ Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- ✓ Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- ✓ Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

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

- ✓ Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [1,2], utilisables, par exemple, pour les bandes « d » des métaux de transition.
- ✓ Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [2, 3] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- ✓ Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [4] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [5, 6] applicables à une plus grande variété des matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [7]: Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales « Muffin-Tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

En 1937, Slater [4] a développé la méthode des ondes planes augmentées (APW). Après plusieurs modifications faites par Anderson [7]. Cette méthode devienne la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW).

Pour décrire le potentiel cristallin, Slater introduit l'approximation du potentiel Muffin-tin. Ce potentiel est représenté dans Figure II.1 et Figure II.2. Selon cette approximation, le potentiel est sphériquement symétrique à l'intérieur des sphères atomiques du rayon r_s [$U(\vec{r}) = U(|\vec{r}|)$] et assumé constant à l'extérieur [$U(\vec{r}) = U_0$]. Pour plus de simplification, l'énergie à l'origine calculée peut être choisie de telle façon que U_0 soit nulle [$U_0 = 0$]. Donc, le potentiel s'écrit sous la forme:

$$U(\vec{r}) = \begin{cases} U(r) & \text{pour } r \leq r_0 \\ 0 & \text{pour } r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II.1})$$

Avec $r = |\vec{r}|$

Avant d'entamer cette nouvelle méthode, en commençant tout d'abord par décrire la méthode (APW) et les motivations derrière le développement de la méthode (FP-LAPW).

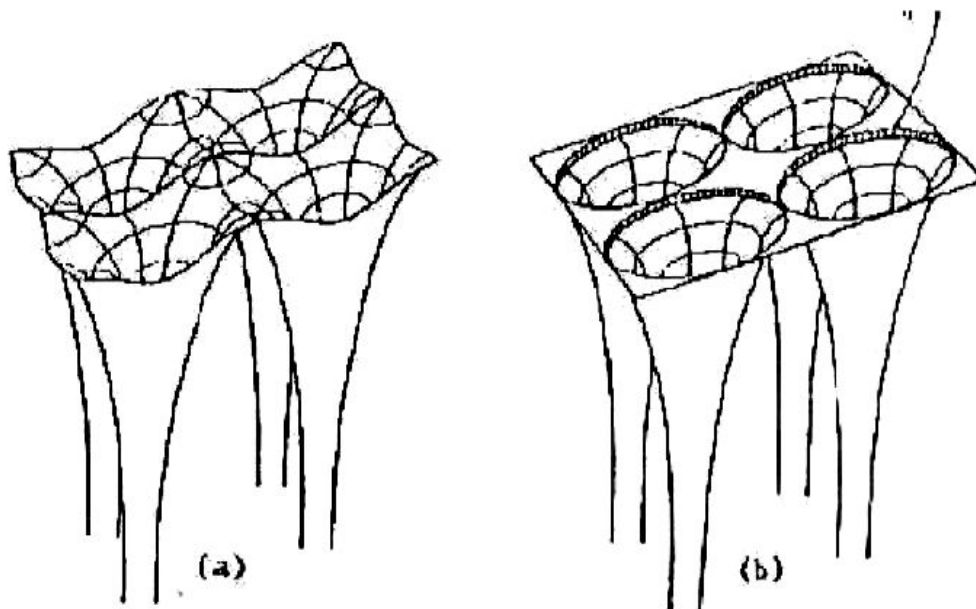


Figure. II.1: Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions :

(a) potentiel total, et (b) potentiel muffin-tin.

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

Slater considère que l'espace est divisé en deux types de régions (voir Figure. II.2): région de cœur et région interstitielle, La région près du noyau a un potentiel et une fonction d'onde similaire à ceux d'un atome isolé (alors, le potentiel varie fortement). Cette région est limitée par une sphère atomique (S) de rayon r_0 et le potentiel possède la symétrie sphérique. Dans la région interstitielle les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant. Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme:

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II.2})$$

Ω : Volume de la maille unitaire.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

C_G : Coefficients de développement.

$U_l(r)$: La solution régulière de l'équation suivante [8]:

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r U_l(r) = 0 \quad (\text{II. 3})$$

Où E_l : paramètre d'énergie.

$V(r)$: La composante sphérique du potentiel dans la sphère.

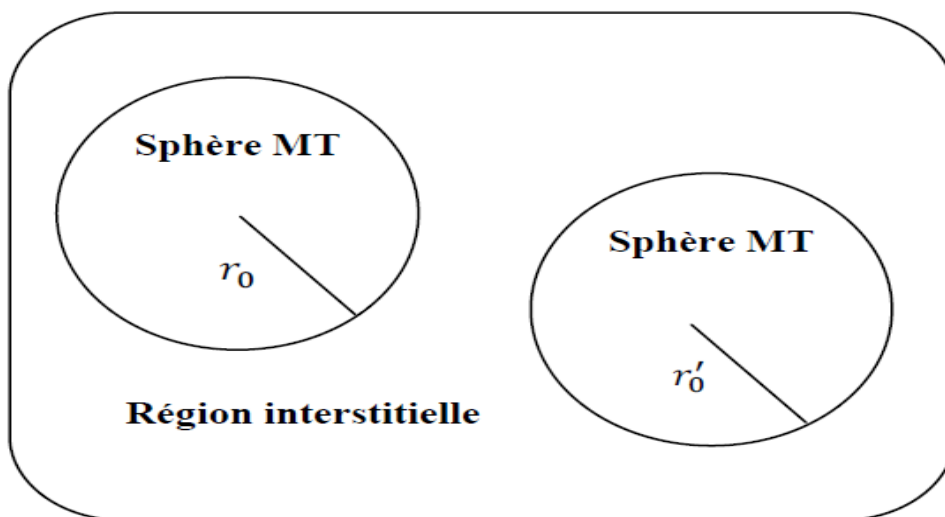


Figure. II.2. Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

Les fonctions radiales sont définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [4]. Comme le montre l'équation suivante :

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{d^2 r} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{d^2 r} \quad (\text{II. 4})$$

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

Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales multipliées par les harmoniques sphériques 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 [4].

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère (MT), les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes

existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [8], nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(r_l)} \sum_G C_G J_l(|K + G|r_0) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.5})$$

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 r est son rayon, ainsi les A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et le paramètre d'énergie E_l sont des coefficients variationnelles dans la méthode (APW).

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

La fonction $U_l(r)$ qui apparaît dans l'équation (II.4) 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 [7], ainsi que celui de Koelling et Abrman [9]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie.

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

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

II.3.1. Les bases de la méthode (FP-LAPW):

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

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

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II. 6})$$

La fonction d'onde s'écrit comme suite:

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II. 7})$$

Où

A_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction $U_l(r)$.

B_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction $\dot{U}_l(r)$.

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l [8] comme suit:

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E_l, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II. 8})$$

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

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

II.4. Les rôles des énergies de linéarisation E_l :

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

La raison de cet échec est décrite dans la présence et l'étendue de l'état du cœur (seulement connu comme état de semi-cœur) dans plusieurs éléments en particulier: métal alcalin, les terres rares, récemment les métaux de transitions et les actinides. Comme mentionné, les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales à chaque

état du cœur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du cœur ne posséderaient pas le même l .

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

Ces derniers sont facilement identifiées, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère, et ont un caractère l de l'état de cœur.

Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie E_l égale à l'énergie de l'état du cœur.

II.5. Constructions des fonctions radiales:

Dans la méthode (FP-LAPW) Les fonctions de bases sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la condition que les fonctions radiales U_l et leurs dérivées \dot{U}_l sont continuées à la limite de la sphère et dans la région interstitielle sont des ondes planes.

Ainsi, la construction des fonctions de base consiste à déterminer:

1-les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$.

2- les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisferont aux conditions aux limites.

La condition aux limites permet de déterminer les moments angulaires de coupure l_{max} de la représentation des sphères dans les termes du coefficient des ondes planes G_{max} .

Ceci peut être réalisé en notant que l_{max} permet une représentation des fonctions avec un nœud maximum de $2l_{max}$ le long du grand cercle autour de la sphère, c'est à dire la distance de $2\pi R_\alpha$ où $l_{max}/\pi R_\alpha \cdot \text{nœud}/a_0$ en unités atomique. D'un autre côté, G_{max} correspond à une onde plane avec $(G_{max}/\pi \text{nœud})a_0$. En réalisant ceci, on suggère un critère $R_\alpha G_{max} = l_{max}$ qui est très bien suivi en pratique. Puisque les calculs de FP-LAPW sont généralement très convergentes pour $R_\alpha G_{max}$ dans la rangée 7.5-9, ceci est un résultat de la valeur de $l_{max} = 8$.

II.5.1. Les fonctions radiales non relativistes:

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales U_l sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et une énergie fixe E_l .

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.9})$$

Où $V(r)$: La composante sphérique du potentiel dans la sphère (MT).

La dérivée par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$ d'après [8] est:

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r\dot{U}_l = 0 \quad (\text{II. 10})$$

L'orthogonalisation de $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ d'après [8] est donnée:

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2 dr = 1 \quad (\text{II. 11})$$

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

$$\|\dot{U}_l\| \cdot |E_l - E| \leq 1 \quad (\text{II. 12})$$

Où E_l est le paramètre d'énergie et E l'énergie des bandes.

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

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

Dans la suite, on va exposer les deux premières méthodes, la troisième option a été appliquée par Goedecker [10].

II.5.2. Les fonctions radiales relativistes:

Dans le cas des éléments lourds qui ont un nombre atomique élevé, on tient compte de l'effet relativiste.

Les effets relativistes concernent seulement les fonctions radiales dans les sphères (MT). Pour introduire cet effet, il faut remplacer les équations (II. 9) et (II.10) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Dans le but de résoudre ces équations, Koelling et Harman [11] trouvaient une technique qui néglige l'effet spin-orbit (Roskey [12], Wood et Boring [13] Tekeda [14], Macdonald et Al [15]). Les solutions de l'équation de Dirac sont:

$$\psi_{kv} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{kv} \\ -i f_k \sigma_r \chi_{kv} \end{bmatrix} \quad (\text{II.13})$$

k : le nombre quantique relativiste.

χ_{kv} : est le spin-orbit à deux composants et les coordonnées radiales ont supprimé.

Koelling et Harmon [16] utilisent une nouvelle fonction:

$$\phi_k = \frac{1}{2Mc} g'_k \quad (\text{II. 14})$$

Avec

$$M = m + \frac{1}{2C^2}(E - V) \quad (\text{II. 15})$$

g'_k : est la dérivée radiale de g_k .

m : est la masse.

C : est la vitesse de la lumière dans le vide.

La solution en fonction des nombres quantiques habituelle lm [8] s'écrit comme suit:

$$\phi_{lms} = \left[\frac{i}{2MC} \sigma_r \left(-g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma \right) Y_{lm} \chi_s \right] \quad (\text{II. 16})$$

Où χ_s : est le spin non relativiste.

Définissant $P_l r g_l$ et $Q_l = r C \phi_l$, l'équation séculaire relativiste devient:

$$P'_l = 2MQ + \frac{1}{2} P_l \quad (\text{II. 17})$$

$$Q'_l = -\frac{1}{2} Q + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l \quad (\text{II. 18})$$

Cette dernière équation peut être résolue numériquement comme dans le cas de l'équation de Schrödinger non relativiste en utilisant la méthode prédicteur-correcteur par exemple, en donnant les conditions aux limites.

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = C \frac{1}{(2Z/C)} \left([l(l+1) + 1 - (2Z/C)^{\frac{1}{2}} - 1] \right) \quad (\text{II. 19})$$

Le terme spin-orbite peut être inclus en additionnant le terme $-\left(\frac{v'}{4M^2C^2}\right)(k+1)P$. (au membre droit de l'équation (II.15)). La dérivée par rapport à l'énergie est similaire au cas non relativiste [17].

$$\dot{P}'_l = 2(\dot{M}Q_l + M\dot{Q}_l) + \frac{1}{r} \dot{P}_l \quad (\text{II. 20})$$

Et les composantes g_l et f_l peuvent être déterminées en utilisant les définitions de P_l , Q_l et ϕ_l .

$$\dot{Q}_l = -\frac{1}{r} \dot{Q}_l \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{P}_l - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] P_l \quad (\text{II. 21})$$

Les deux composantes sont utilisées dans la construction de la densité de charge où l'évaluation des éléments de matrice (pour les composantes non sphériques de l'Hamiltonien, par exemple). Ainsi la quantité U_l^2 est remplacée dans l'équation (II.11) de normalisation par le terme $g^2 + f^2$ [17].

II.6. Résolution de l'équation de Poisson:

Dans l'équation de Kohn et Sham. Le potentiel utilisé contient le potentiel d'échange-corrélation et le potentiel de Coulomb (une somme du potentiel de Hartree et le potentiel nucléaire).

À l'aide de l'équation de Poisson. On peut déterminer le potentiel coulombien.

On a:

$$\nabla^2 V_C(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r}) \quad (\text{II. 22})$$

On peut résoudre cette équation dans le réseau réciproque. Pour faire cela Hamann [18] et Weinert [19] ont proposé une méthode de résolution dite "pseudo-charge", elle est essentiellement basée sur les deux observations suivantes.

1- la densité de charge est continuée et varie lentement dans les régions interstitielles. Par contre, elle varie rapidement dans la région de cœur.

2- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle ne dépend pas seulement des charges dans cette région, mais aussi, des charges dans la région de cœur.

La densité de charge est décrite par une série de Fourier dans la région interstitielle comme suit :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \rho(\vec{G}) e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (\text{II. 23})$$

Le développement de la fonction de Bessel J_l permet de calculer les ondes planes $e^{i\vec{G}\vec{r}}$

$$\int_0^R r^{l+2} J_l(\vec{G}\vec{r}) d\vec{r} = \begin{cases} R^{l+3} \frac{J_l(\vec{G}\vec{r})}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \sigma_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{II. 24})$$

Alors:

$$e^{i\vec{G}\vec{r}} = 4\pi e^{i\vec{G}\vec{r}_\alpha} \sum_{lm} i^l J_l(|\vec{G}||\vec{r} - \vec{r}_\alpha| Y_{lm}^*(\vec{G}) Y_{lm}(\vec{r} - \vec{r}_\alpha)) \quad (\text{II. 25})$$

Où r : est la coordonnée radiale.

r_α : est la position de la sphère α .

Le potentiel coulombien devient:

$$V_C(\vec{G}) = \frac{4\pi\rho(\vec{G})}{G^2} \quad (\text{II. 26})$$

En intégrant l'équation (II.26), on trouve:

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_V V_V^{PW}(r) K_V(r) \quad (\text{II. 27})$$

Où V_{PW} : Le potentiel interstitiel.

Soit

$$K_v(r) = \sum_m C_{lm} Y_{lm}(r) \quad (\text{II. 28})$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère (MT) par l'utilisation de la fonction de Green.

$$V_V(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[\frac{r}{R} \right] + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^x dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_x^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{R_x} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (\text{II. 29})$$

Où $\rho_v(r')$ sont les parties radiales de la densité de charge.

II.7. 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. Cependant, dans les états semi-cœur, il est utile d'utiliser l'une des deux moyens: L'usage de fenêtres d'énergie multiples, ou le développement en orbitales locales.

II.7.1. Les fenêtres d'énergies multiples:

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [20]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la Figure. II.3.

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

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

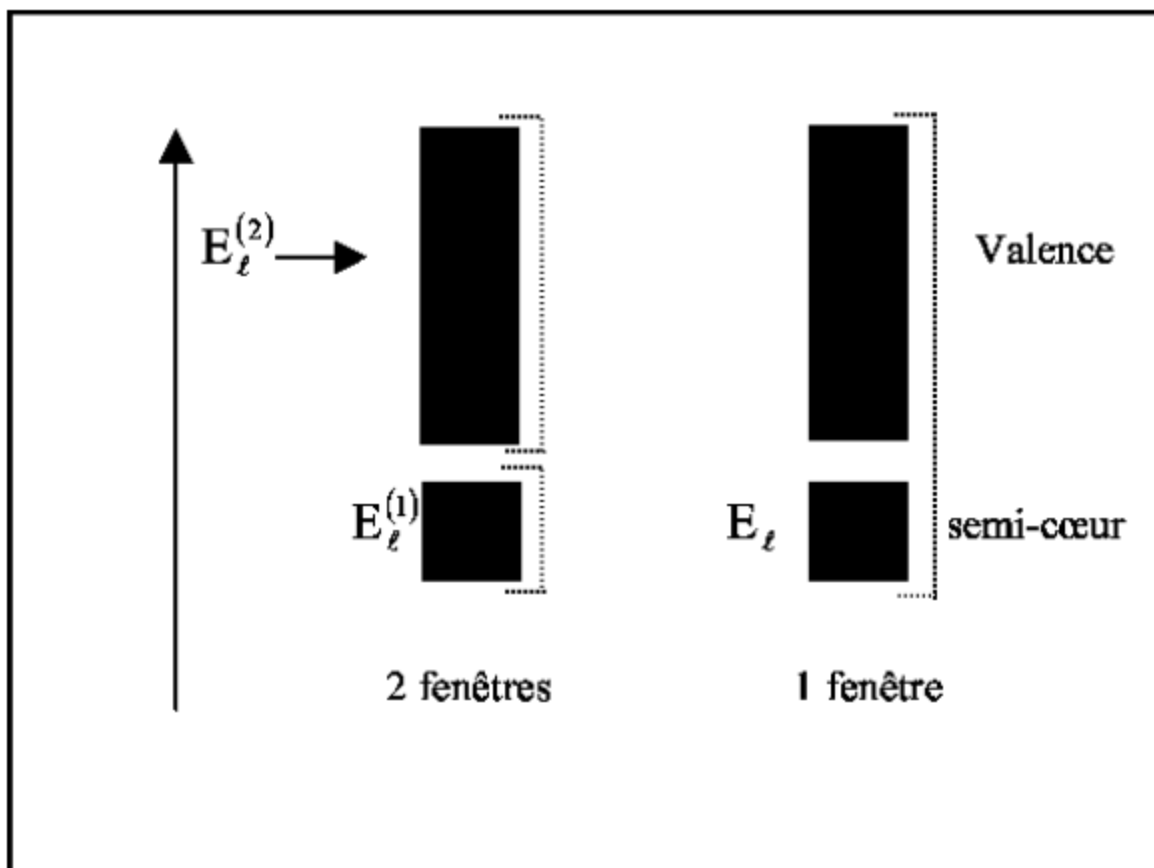


Figure. II.3: les fenêtres d'énergie multiple.

II.7.2. Développement en orbital local:

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. Tekeda [21], Perta [22], smrka [23], Shaughnessy [24] et Singh [25] proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales. Les dérivés de ces fonctions par rapport à l'énergie sont égaux, mais les énergies de linéarisation correspondantes sont différentes. La fonction propre à la forme suivante:

$$\phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + \dot{U}_l B_{lm}(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad (\text{II. 30})$$

Où C_{lm} : sont les coefficients possédant la même nature que coefficients A_{lm} et B_{lm} .

II.8. Traitement des effets de spin-orbite:

Dans l'étude non relativiste, le terme spin-orbite est important pour le calcul de la structure de bandes et des propriétés électroniques des matériaux qui contiennent des éléments lourds ou des substances magnétiques.

On peut calculer les éléments de la matrice de spin-orbite à l'intérieur d'une sphère, comme suit [26]:

$$\begin{aligned}
\langle \varphi_G^\sigma | H^{so} | \varphi_{G'}^{\sigma'} \rangle = & \sum_{lm l'm'} [A_{lm}^*(G) A_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle] + \\
& B_{lm}^*(G) A_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle + \\
& A_{lm}^*(G) B_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{so} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle + \\
& B_{lm}^*(G) B_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{so} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle
\end{aligned} \quad (\text{II. 31})$$

$$\text{Avec } \langle U_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle = 4\pi\sigma_{ll'} (\chi_\sigma^+ Y_{lm}^* \sigma \cdot LY_{l'm'} \chi_{\sigma'}) \int dr P_l P_{l'} \left(\frac{1}{2Mc} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \quad (\text{II.32})$$

Où P_l est la partie la plus importante de la fonction radiale U_l et V la partie sphérique du potentiel.

II.9. Densité de charge de valence:

La fonction d'onde d'un électron de valence dans un cristal n'est pas une entité observable, mais elle permet d'obtenir les valeurs de grandeurs physiques observables. La fonction d'onde obtenue à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger est utilisée pour calculer la densité de charge électronique d'un matériau. Le carré de son module représente la probabilité de trouver l'électron dans un volume donné:

$$\sum_{nk} |\Psi_{nk}(r)|^2 d\Omega \quad (\text{II. 33})$$

Ce concept de probabilité de présence de l'électron a été envisagé pour la première fois dans l'étude de la molécule d'hydrogène: on a constaté que la distribution de charge des électrons dépend en grande partie de l'état considéré. De ce fait, l'orbitale liante dans les molécules présente toujours une densité de charge électronique maximale au centre de la liaison entre les deux atomes. Par contre, l'orbitale anti liante se caractérise par un maximum de la densité de charge entre les noyaux [27].

La densité de charge totale est obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées:

$$\rho(r) = 2e \sum_{nk} |\Psi_{nk}(r)|^2 \quad (\text{II. 34})$$

Où Ψ_{nk} est la fonction d'onde de l'électron de valence, n l'indice de la bande et k le vecteur d'onde.

La densité de charge de valence calculée par la méthode LAPW présente deux composantes:

1. La densité de charge interstitielle, développée en ondes planes, donnée par:

$$\rho(r) = \sum_{kj} W(k, j) \sum_{GG'} \Phi_{G,k,j}^* \Phi_{G,k,j} e^{i(G-G')r} \quad (\text{II. 35})$$

Où le vecteur r est limité aux régions interstitielles, les $\Phi_{G,k,j}$ étant les coefficients du vecteur propre de la $i(G-G')$ bande et $W(k, j)$ représentant le poids associé au point k .

2. Une densité de charge située dans la sphère, donnée par:

$$\rho(r) = \sum_v \rho(r) K_v(r)$$

$$= \sum_{kj} W(k, j) \sum_{Glm} \sum_{G'l'm'} \left\{ \begin{array}{l} a_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') U_l(r) U_{l'}(r) + \\ b_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') \dot{U}_l(r) U_{l'}(r) + \\ a_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') \dot{U}_{l'}(r) U_l(r) + \\ b_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') \dot{U}_l(r) \dot{U}_{l'}(r) + \end{array} \right\} Y_{lm}^*(r) Y_{l'm'}(r) \quad (\text{II. 36})$$

Avec

$$A_{lm} = \sum G_G a_{lm}(G) \text{ et } B_{lm} = \sum G_G b_{lm}(G)$$

La sommation sur k doit être faite dans toute la zone de Brillouin.

La densité de charge dans les sphères est déterminée dans les mailles radiales à l'aide des coefficients harmoniques du réseau. Les densités de charge à l'intérieur des sphères sont construites à partir des vecteurs propres des bandes de la première zone de Brillouin.

II.10. Le code Wien2k:

Historiquement, Wien2k a été développé par Peter Balha et Karlheinz Schwartz [28] 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 [29, 30], les minéraux, les surfaces des métaux de transition [31], les oxydes non ferromagnétiques [32] et même les molécules [33].

Le code *Wien2k* [34] 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-4).

NN : est un programme qui énumère les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer la valeur du 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.

KGEM: Il génère une maille k dans la zone de Brouillin.

DSTART: Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition de la densité atomique générée dans LSTART.

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

LAPW0: Génère le potentiel pour la densité.

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

LAPW2: Calcul les densités de valence.

LCORE: Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER: Mélange les densités d'entrée et de sortie.

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

OPTIMIZE: 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.4.

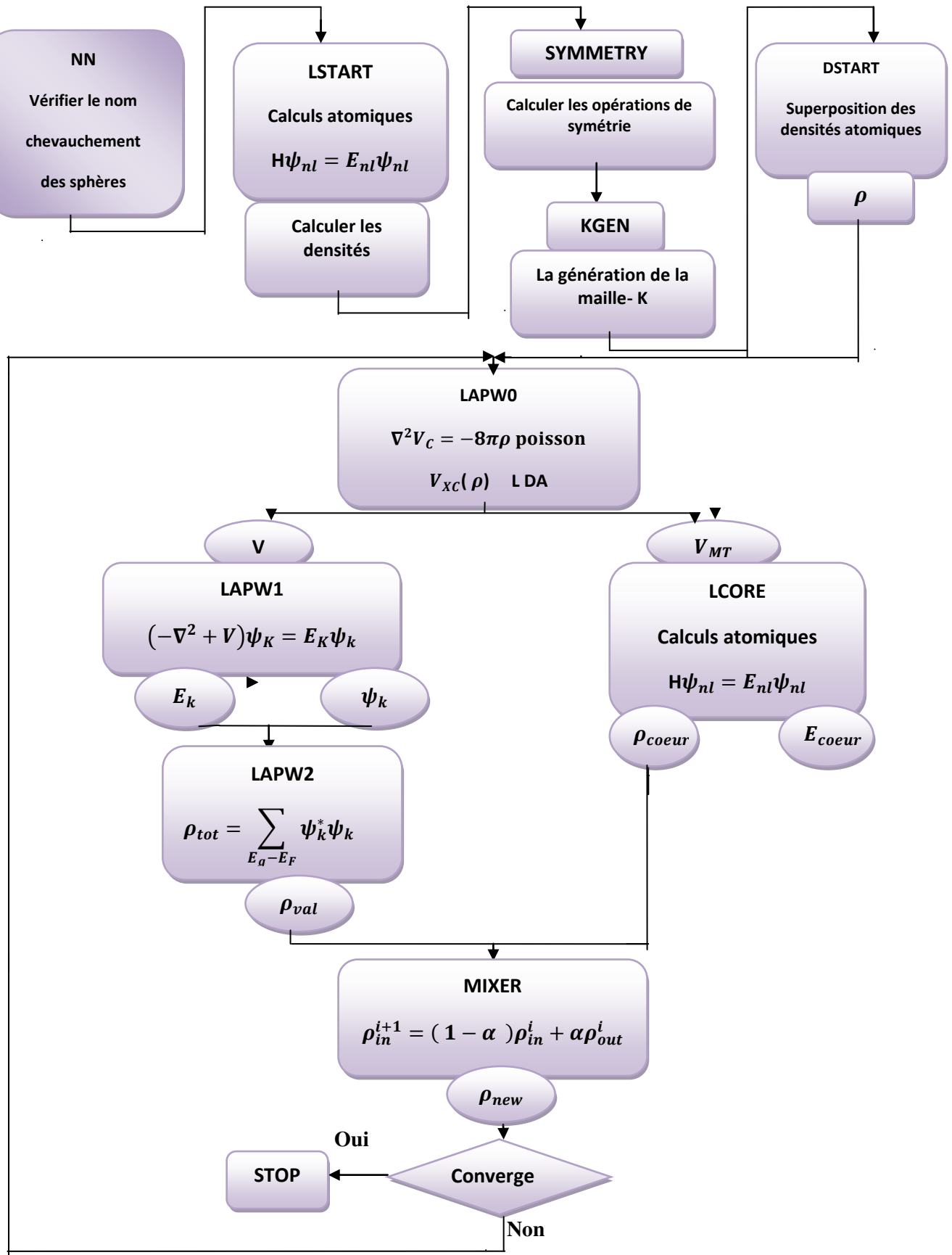


Figure. II.4: L'organigramme des programmes du code Wien2k.

Références:

- [1] F. Bloch, *Z. Phys.* **52**, 555(1928).
- [2] J. C. Slater, « *Quantum Theory of Molecules and Solids* », V2, Ch. 8 (1965).
- [3] C. Herring, *Phys. Rev.* **57**, 1169 (1940).
- [4] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
- [5] J. Koringa, *Physica* **13**, 392 (1947).
- [6] F. S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.* **124**, 1786 (1961).
- [7] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [8] M. B. Kanoun. Thèse de doctorat. Université de Tlemcen. (2004).
- [9] D.D. Koelling and G.O. Abrman, *J. Phys. F* **5**, 2041 (1975).
- [10] S. Goedecker, *Phys. Rev. B* **47**, 9881 (1993).
- [11] D. Koelling and B.N.Harmon, *J. Phys. C* **10**, 3107 (1977).
- [12] F. Rosicky, P.Weinberg and F. Mark, *J. Phys. B* **9**, 2971 (1976).
- [13] J.H. Wood and A.M. Boring, *Phys. Rev. B***18**, 2701 (1978).
- [14] T. Takeda, *J. Phys. F* **9**, 815 (1979).
- [15] A. H. Macdonald, W. E . Pickett and D. D. Koelling, *J. Phys. C* **13**, 2675 (1980).
- [16] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **1133**, 140 (1965).
- [17] K. Athmane .Thèse Magister. Université de M'sila, (2009).
- [18] D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 662 (1979).
- [19] M. Weinert, *J. Math. Phys.* **22**, 2433 (1981).
- [20] R. Gaspar, *Acta Phys. Hung.* **3**, **85** (1954).
- [21] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* **5**, 661 (1979).
- [22] J. Petru and L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* **35**, 62 (1985).
- [23] L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* **34**, 694 (1984).
- [24] G. R. Evans, M. I. Drby, *J. Phys. F* **14**, 1671(1987).
- [25] D.J. Singh, *Phys. Rev. B* **43**, 6388 (1991).
- [26] C. Chauvin, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble (2005).
- [27] C.Sifi , Thèse de Doctorat, Université de Badji Mokhtar (2010).
- [28] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
- [29] P. Blaha and K. Schwarz, *Hyperf. Interact.* **52**, 153 (1989).
- [30] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3545 (1995).
- [31] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Phys. Rev. B* **42**, 2051 (1990).
- [32] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, *Am. Mineralogist* **81**, 545 (1996).

- [33] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, et M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **74**, 1387 (1995).
- [34] 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

Le stockage de l'hydrogène

III.1. Introduction:

L'hydrogène est un élément idéal pour la génération d'énergie nouvelle. L'élément a une faible densité, écologique et sans danger pour l'environnement. Cependant, il n'est pas encore possible de le stocker de manière économique.

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 à démontrer 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. L'hydrogène est un métal (cristallise et forme des liaisons métalliques) solide à basse température (<14K). 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 [1]. 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⁻¹
Electronégativité de Pauling : 2,1
Masse volumique : 0,0899.10⁻³ g.cm⁻³ 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 : 1s¹
Energie de première ionisation : 1311 kJ.mol⁻¹
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 [2].

III.2. 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.1). 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 [3].

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 ($\text{H}_2 + \text{CO}$). 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 [3].

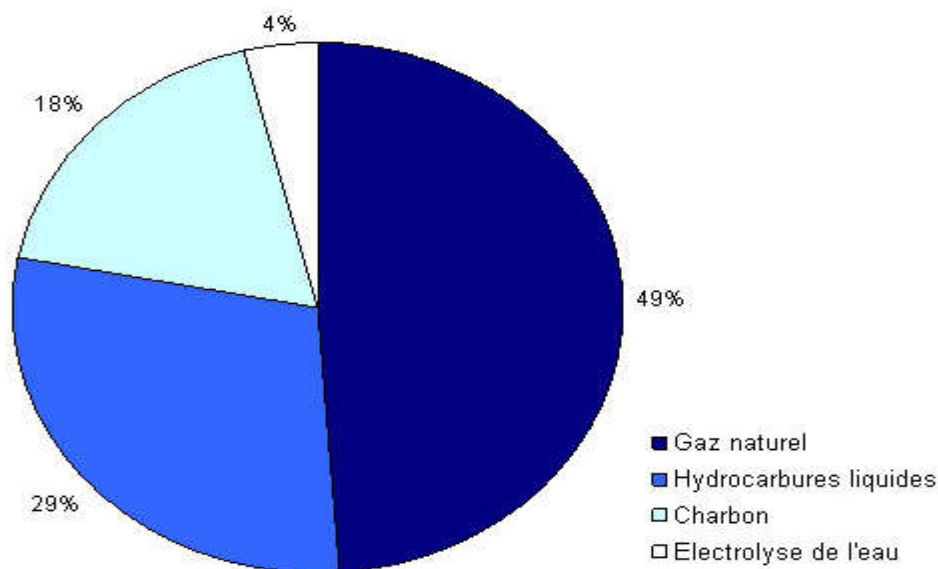
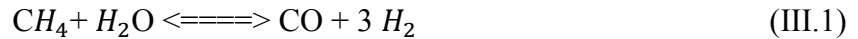


Figure III.1: Principales origines de l'hydrogène produit dans le monde (2006).

Les principales méthodes de production actuelles sont:

1-Le vaporeformage:

Le gaz de synthèse est produit par vaporeformage, à 800 - 900°C et à 3,3 MPa, en présence de catalyseur à base d'oxyde de nickel sur des anneaux d'alumine imprégnés par 10 à 16 % en masse de Ni (durée de vie : 8 à 10 ans) et selon la réaction:



Enthalpie de réaction à 298 K = + 206,1 kJ/mole

Cette réaction, très endothermique [4], nécessite un apport continu d'énergie. Le mélange gazeux circule dans des tubes, chauffés extérieurement, contenant le catalyseur. De l'ordre d'une dizaine à quelques centaines de tubes (jusqu'à 500) de 10 cm de diamètre et 11 m de long sont placés dans un four. Après reformage, le gaz de synthèse contient encore de 5 à 11 % en volume de méthane non transformé.

Le CO du gaz de synthèse est ensuite transformée, par conversion, en CO₂ avec production complémentaire de H₂, selon la réaction suivante:



Enthalpie de réaction à 298 K = - 41 kJ/mole

2-L'électrolyse:

Ce processus repose sur le fait que l'énergie électrique permet de dissocier la molécule d'eau [5] en ses deux éléments constitutifs, (i.e. l'hydrogène et l'oxygène). L'utilisation des sources d'énergie renouvelables et propres, telles que l'hydroélectricité, l'énergie éolienne et l'énergie solaire, comme source d'électricité, présente des avantages sur le plan environnemental. Le coût de l'hydrogène produit par électrolyse est d'abord et avant tout lié à celui de l'électricité et à son mode de production.

3-La gazéification de la biomasse:

La production d'hydrogène à partir de la biomasse repose principalement sur le procédé de gazéification thermique par lequel des composés organiques tels que le bois, les produits agricoles, les déchets urbains se décomposent principalement en hydrogène et monoxyde de carbone [1]. Dans ce cas, l'émission de CO₂ est équivalente à celle qui est nécessaire pour sa régénération, l'écobilan est de ce fait à peu près nul.

4-La gazéification du charbon:

Source principale d'H₂ avant l'utilisation du gaz naturel. Elle n'est plus utilisée actuellement sauf en Afrique du Sud qui produit ainsi du gaz de synthèse destiné à fabriquer du carburant synthétique [1].

Le principe est le suivant: formation du gaz à l'eau ou gaz de synthèse, à 1000°C.



Enthalpie de réaction à 298K = +131 kJ/mole.

Cette réaction endothermique nécessite un soufflage de dioxygène pour maintenir la température par combustion du carbone.

5-La photobiologie:

Certains microorganismes (microbes, bactéries) dites photosynthétiques produisent de l'hydrogène en captant de l'énergie lumineuse. Cette dernière voie reste très « confidentielle » à l'heure actuelle, mais pourrait être amené à se développer considérablement dans un avenir proche [1]. Des recherches sont actuellement conduites sur des micros algues (notamment sur la Chlamydomonas) et les résultats semblent prometteurs.

6-La production à partir de l'énergie nucléaire:

L'énergie nucléaire est déjà une source d'électricité importante pour les réseaux. Au cours des prochaines décennies, le développement de la production d'hydrogène pourrait l'orienter vers les créneaux suivants: (i) électrolyse de l'eau en utilisant la capacité électrique excédentaire pendant les heures creuses; (ii) utilisation de la chaleur des réacteurs nucléaires pour le reformage à la vapeur du gaz naturel; (iii) électrolyse à haute température de la vapeur à l'aide de la chaleur et de l'électricité produite par les réacteurs nucléaires; (iv) production thermochimique à haute température à l'aide de la chaleur des réacteurs nucléaires.

III.3. Utilisation de l'hydrogène:

La forme d'énergie la plus facile à obtenir à partir de l'hydrogène est la chaleur, par simple combustion avec flamme. L'hydrogène peut aussi être utilisé comme combustible dans une pile à combustible (PAC) dans laquelle a lieu une combustion électrochimique contrôlée d'hydrogène et d'oxygène avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur selon la réaction globale:



Cette réaction s'effectue entre deux électrodes (l'anode et la cathode) séparées par un électrolyte; c'est la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau. Cette réaction électrochimique peut intervenir dans une large gamme de température, de 70°C à 1000°C, selon le type de piles.

Concernant sa mise en œuvre, la pile à combustible est déjà utilisée dans les domaines de l'aérospatial et des transports [6].

Entre ces deux étapes de production et d'utilisation, l'hydrogène a besoin d'être stocké de façon dense et sécuritaire. Le stockage représente donc une étape importante pour son développement.

III.4. Stockage d'hydrogène:

Le stockage d'hydrogène est certainement un verrou technique et scientifique pour le développement de la technologie de l'hydrogène. L'hydrogène est un gaz extrêmement léger qui occupe un volume important dans les conditions de pression standard, c'est à dire à la pression atmosphérique. Pour le stocker et le transporter efficacement, il faut fortement réduire ce volume. Le dihydrogène ne peut jouer son rôle de vecteur d'énergie que si l'on peut le stocker efficacement, pour un coût limité et dans des conditions de sécurité acceptables. Le risque de fuite de dihydrogène doit être pris en considération, compte tenu du caractère inflammable et explosif de ce gaz dans certaines conditions. Ou, en raison de la petite taille de sa molécule, il est capable de traverser de nombreux matériaux, y compris certains métaux. De plus, il en fragilise certains en les rendant cassants. Différents modes de stockage doivent être envisagés selon l'utilisation qui en sera faite: industrielle, domestique, mobile ou nomade. L'hydrogène peut être stocké sous forme liquide à basse température, gazeuse sous pression ou solide.

III.4.1. Stockage sous pression ou liquide:

L'hydrogène peut être stocké sous forme de gaz comprimé dans des réservoirs. Le stockage sous pression est actuellement la méthode la plus simple, la plus utilisée et la plus efficace pour stocker de l'hydrogène jusqu'à, habituellement, $2 \cdot 10^7$ Pa. Des réservoirs résistants à des pressions de l'ordre de $8 \cdot 10^7$ Pa sont disponibles, notamment grâce à l'utilisation de matériaux composites à base de fibres de carbone. L'intérêt de ce mode de stockage réside dans le fait que cette technologie est maîtrisée et que le remplissage est très rapide. Cependant, l'équivalent d'environ 15% de l'énergie utilisable de l'hydrogène stocké est nécessaire à la compression. Les capacités volumétriques (rapport masse d'hydrogène stocké / volume totale du réservoir) et gravimétriques (rapport masse d'hydrogène stocké /

masse totale du réservoir) de ce mode de stockage sont inférieures ou égales à 40 kg.m^{-3} et 13 % massique respectivement à 8.10^7 Pa [7, 8].

L'hydrogène à pression atmosphérique peut passer sous forme liquide par refroidissement à 20 K. La capacité volumétrique de ce mode de stockage est de $70,8 \text{ kg.m}^{-3}$. Le stockage sous forme liquide est également couramment utilisé à l'heure actuelle, mais, il présente deux inconvénients. Le premier est que la liquéfaction demande une quantité non négligeable d'énergie, environ 30% de l'énergie de l'hydrogène utilisable. Le second est la conservation de l'hydrogène. En effet, l'hydrogène en se réchauffant augmente la pression au-dessus du liquide (pression de vapeur saturante). Afin de limiter cette surpression, une soupape est nécessaire laissant s'échapper l'hydrogène. Ainsi, cette fuite se traduit par une perte en hydrogène de l'ordre de 1 à 2 % par jour, même dans les réservoirs cryogéniques (systèmes à double paroi métallique avec isolation). La quantité relativement importante d'énergie nécessaire à la liquéfaction et l'évaporation continue de liquide limite cette méthode de stockage. Au bilan, le stockage de l'hydrogène liquide est une méthode plus onéreuse que celui de l'hydrogène comprimé [7,8].

III.4.2. Stockage solide:

Les recherches s'orientent actuellement vers une autre méthode de stockage : le stockage sous forme solide. Dans ce système, l'hydrogène vient se fixer par des liaisons chimiques à un matériau solide. Le stockage de l'hydrogène sous forme solide permet de résoudre les problèmes liés aux fortes pressions et aux températures extrêmes. L'intérêt de ce mode de stockage réside aussi dans ses grandes capacités volumétriques (150 kg.m^{-3}) et massiques (18 % massique) [7-9]. Parmi ces matériaux solides, on distingue ceux dans lesquels l'hydrogène est adsorbé, mettant en jeu la physisorption (sans dissociation de la liaison H-H Fig.III.2.a) et ceux dans lesquels il est absorbé mettant en jeu la chimisorption dissociative (la liaison H-H est rompue comme illustré à la Fig.III.2.b). Cependant, ces réactions sont plus ou moins facilement réversibles constituant une problématique majeure du stockage dans les solides.

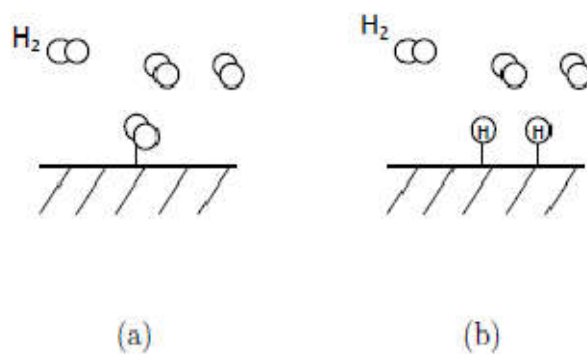


Figure III.2: Schéma sommaire (a) de la physisorption et (b) de la chimisorption.

III.4.3. Stockage par adsorption:

Dans ce cas, le gaz d'hydrogène est adsorbé sans rupture de la liaison H-H. On parle alors de physisorption mettant en jeu des liaisons entre l'hydrogène et le matériau de type Van der Waals. Certains matériaux carbonés sont structurés de telle manière qu'ils présentent de nombreux pores, offrant ainsi une surface spécifique élevée, sur laquelle l'hydrogène peut venir s'adsorber. Ainsi, de par la faible masse du matériau hôte, des capacités massiques élevées peuvent être atteintes. Cependant, du fait de la faiblesse des liaisons entre l'hydrogène et le matériau, des températures faibles de l'ordre de -196°C sont nécessaires. Parmi ces matériaux, on peut citer le charbon actif de structure poreuse possédant une surface spécifique jusqu'à $3000\text{ m}^2\text{g}^{-1}$. A 77 K , les capacités de stockage d'hydrogène à la pression atmosphérique peuvent atteindre 8% en masse. Le graphite, de structure en forme de feuillets liés par l'intermédiaire des forces de Van der Waals, peut adsorber 7,4% en masse. Certains ions métalliques intercalent entre les feuillets sont capables d'augmenter la capacité de stockage [10]. Le graphène correspondant à seul feuillet de graphite est aussi étudié [9, 10]. Plus récemment, les recherches se sont orientées vers les possibilités de stockage dans les nanostructures de carbone : les nanofibres et les nanotubes de carbone [10, 12, 13]. Les nanotubes ont une capacité de stockage de l'hydrogène à température ambiante de 1,97% à 14% en masse selon la pression d'hydrogène. Actuellement, une nouvelle approche est utilisée consistant à combiner les propriétés d'adsorption des matériaux de carbones poreux ou non structurés et de nanoparticules de métalliques, d'intermétalliques ou encore d'oxydes. On peut notamment citer les systèmes nanotubes de carbone - magnésium [14], les alanates [15], les borohydrides [16], les amides [17, 18], et le palladium [19].

Il existe aussi des réseaux organométalliques nanoporeux (MOF, pour Metal-Organic Framework), une classe des matériaux cristallins constitués d'ions métalliques (Li, Zr) reliés

entre eux par un ligand organique [20-22]. Avec des surfaces spécifiques de l'ordre 4000 à 5500 $m^2 g^{-1}$, il est rapporté un stockage de 2 à 20 % massique à 77 K et 35 bars. [23, 24].

III.4.4. Stockage par absorption:

L'absorption est fondée sur la formation d'hydrures métalliques solides. L'hydrogène moléculaire s'absorbe en effet dans une large variété de métaux et d'alliages métalliques. Cette absorption résulte de la combinaison chimique réversible de l'hydrogène avec les atomes composant ces matériaux, liaison dite métallique. Les composés ainsi formés sont appelés hydrures métalliques (Figure III.3).

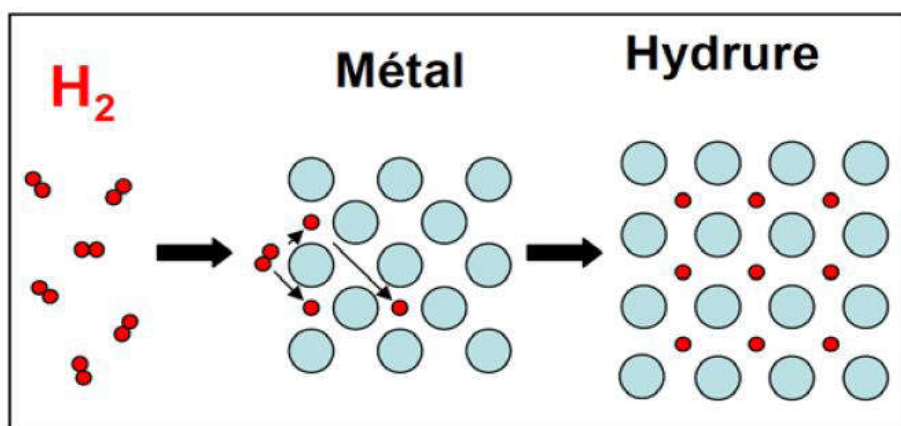


Figure III.3: Hydruure métallique.

III.5. Hydrures:

Le stockage sous forme solide de l'hydrogène décrit généralement l'absorption ou l'adsorption de l'hydrogène par un matériau. Certains composés, plus connus sous le nom d'hydrures, sont capables de l'absorber de façon réversible. Il existe aussi des substances carbonées susceptibles d'adsorber, donc de fixer en surface, l'hydrogène. Des sauts technologiques sont espérés dans ce domaine.

Le terme hydrure couvre une grande variété de matériaux qui peuvent être décrits comme des composés contenant des liaisons métal-hydrogène. Les hydrures peuvent être divisés en trois groupes, selon la nature de la liaison métal-hydrogène : ionique, covalente et métallique. Cette nature dépendra de la position de l'élément hôte dans la classification périodique. Les alcalins et les alcalino-terreux forment des hydrures à liaison ionique possédant des liaisons très électro-polaires qui contribuent à les rendre denses et très stables. Les métaux à droite du groupe VIII forment des hydrures à liaison covalente et donc peu électro polaires, peu stables et peu denses. Des métaux tels que le magnésium peut former des hydrures avec deux types de liaison : covalente et ionique. Les métaux de transition forment

des hydrures à liaison métallique. Ces hydrures ont fait l'objet de très nombreux travaux dans le cadre du stockage de l'hydrogène, car ce sont les seuls à être réversibles

L'hydruration et la déshydruration de la plupart des métaux se font selon une réaction directe entre le métal et l'hydrogène : $M + x/2 H_2 = MH_x$ (III.5)

Leibowitz et Gibbs [25, 26] ont classé les hydrures en trois grandes familles selon les liaisons formées (Figure III.4). Ces hydrures sont:

- ✓ Les hydrures ioniques où la différence d'électronégativité est très importante. Les hydrures des éléments alcalins ou alcalino-terreux forment cette famille.
- ✓ Les hydrures métalliques pour les éléments des groupes de trois à dix, ainsi que pour les lanthanides et les actinides.
- ✓ Les hydrures covalents pour les éléments des groupes de onze à quatorze pour lesquels la différence d'électronégativité est faible.

Ioniques		Métalliques								Covalents			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
H 2,1													
Li 0,98	Be 1,57											B 2,04	C 2,55
LiH	(BeH ₂) cov.											BH ₃	
Na 0,93	Mg 1,31											Al 1,61	Si 1,9
NaH	MgH ₂											(AlH ₃) _n	SiH ₄
K 0,82	Ca 1	Sc 1,36	Ti 1,54	V 1,63	Cr 1,66	Mn 1,55	Fe 1,83	Co 1,88	Ni 1,91	Cu 1,9	Zn 1,65	Ga 1,81	Ge 2,01
KH	CaH ₂	ScH ₂	TiH ₂	VH VH ₂	CrH CrH ₂	-	-	-	NiH	CuH	(ZnH ₂) _n	(GaH ₃) _n	GeH ₄
Rb 0,82	Sr 0,95	Y 1,22	Zr 1,33	Nb 1,6	Mo 2,16	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,28	Pd 2,2	Ag 1,93	Cd 1,69	In 1,78	Sn 1,96
RbH	SrH ₂	YH ₂	ZrH ₂	NbH NbH ₂	-	-	-	-	PdH	-	(CdH ₂) _n	(InH) _n (InH ₃) _n	SnH ₄ SnH ₆
Cs 0,79	Ba 0,89	La 1,1	Hf 1,3	Ta 1,5	W 2,36	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,28	Au 2,54	Hg 2	Tl 2,04	Pb 2,33
CsH	BaH ₂	LaH ₂₋₃	HfH ₂	TaH	-	-	-	-	-	-	(HgH ₂) _n	(TlH) _n (TlH ₃) _n	PbH ₄
		Ac 1,1											
		AcH ₂											
Ce 1,12	Pr 1,13	Nd 1,14	Pm 1,13	Sm 1,17	Eu 1,2	Gd 1,2	Tb 1,1	Dy 1,22	Ho 1,23	Er 1,24	Tm 1,25	Yb 1,1	Lu 1,27
CeH ₂₋₃	PrH ₂₋₃	NdH ₂₋₃		SmH ₂₋₃	EuH ₂	GdH ₂₋₃	TbH ₂₋₃	DyH ₂₋₃	HoH ₂₋₃	ErH ₂₋₃	TmH ₂₋₃	YbH ₂₋₃	LuH ₂₋₃
Th 1,3	Pa 1,5	U 1,38	Np 1,36	Pu 1,28	Am 1,3								
ThH ₂ Th ₂ H ₁₅	PaH ₃	UH ₃	NpH ₂₋₃	PuH ₂₋₃	AmH ₂₋₃								

Figure III.4: Classification périodique des éléments donnant leur électronégativité (échelle de Pauling) et les différents hydrures formés[25,26].

III.5.1. Hydrures Métalliques réversibles:

Les hydrures sont les composés comportant de l'hydrogène, avec une polarisation négative relativement à l'élément du composé auquel il est lié. Quelques métaux (purs ou en alliages) absorbent de l'hydrogène en leur sein. Dans les hydrures métalliques l'hydrogène est stocké sous forme atomique (H) et non plus moléculaire (H₂) comme dans le cas précédent des réservoirs (stockage liquide et gazeux de H₂). L'absorption d'hydrogène (aussi appelée hydruration) peut être effectuée par l'intermédiaire du gaz dihydrogène (H₂) dissocié en deux atomes d'hydrogène (H) à une température et pression données et caractéristiques du matériau absorbant. La formation de l'hydrure est décrite globalement par la relation suivante:



Cette réaction est exothermique. Q représente la quantité de chaleur dégagée lors de l'absorption d'hydrogène.

III.5.2. Hydrures intermétalliques:

Les éléments métalliques du tableau périodique peuvent être séparés en deux sous-groupes selon leur affinité avec l'hydrogène : ceux dits de type A (métaux du début de période de transition ou terre rare) et ceux de type B (métaux de fin de période de transition) (Figure III.5). Les éléments de type A présentent une forte affinité pour l'hydrogène. Ils forment des hydrures thermodynamiques stable (YH₂, LaH₂, TiH₂, ZrH₂...) et leur décomposition ne peut s'effectuer qu'à haute température. Les éléments de type B présentent au contraire une faible affinité pour l'hydrogène. Ils forment des hydrures instable (hydrures de Fe, Co, Ni...) et ne se forment qu'à haute pression d'hydrogène. L'association d'éléments de type A avec des éléments de type B permet la formation d'hydrures de stabilité intermédiaire. En 1958, Libowitz fut le premier à mettre en évidence ce comportement en mesurant les propriétés d'hydrogénation du composé ZrNi [27].

III.5.3. Hydrures complexes:

Des métaux alcalins associés à un élément du groupe 13 (par exemple le bore ou l'aluminium) et d'hydrogène peuvent former des structures polyatomiques que l'on nomme « complexes ». Les hydrures complexes les plus intéressants pour stocker l'hydrogène sont les tétrahydroborates ou borohydrures M (BH₄) et les tétrahydroaluminates ou alanates M (AlH₄).

H																			
Li	Be											B							
Na	Mg											Al	Si						
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ru	Rh		Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te				
Cs	Ba	La/Lu	Hf	Ra	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg		Pb	Bi					
	Ra																		
		La	Ce	Pr	Nd		Sm		Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am											

Figure III.5: Tableau périodique déterminant les éléments de type A (en rouge) et les éléments de type B (en noire).

Pour avoir un rapport massique entre l'hydrogène stocké et la masse totale du composé « stockant » le plus élevé possible, M représente souvent le lithium ou le sodium (LiBH_4 , NaBH_4 , LiAlH_4 , NaAlH_4). A ce jour, le composé LiBH_4 possède la plus grande densité massique d'hydrogène (18%). La cinétique de stockage est longtemps restée assez défavorable (pour les conditions de température notamment), mais une forme plus instable de ce composé a été trouvée en 2007, qui nécessite cependant une pression extrême pour être synthétisée (200 000 atmosphères) [28]. Dans ces hydrures complexes, l'hydrogène occupe les sommets d'un tétraèdre dont le centre est occupé par un atome d'aluminium ou de bore. Ces tétraèdres portent une charge négative qui est compensée par la charge positive des cations Li^+ ou Na^+ [29].

Références:

- [1] C. I (Petrache) STAN, thèse de doctorat Phases et nouveaux composés à base de magnésium pour le stockage de l'hydrogène (2008).
- [2] Lenntech, Purification et traitement de l'eau Holding B.V.
- [3] 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).
- [4] I. Baudouin , S. His, J.P. Jonchere, Comment produire l'hydrogène. Clefs CEA, 50-51 (2005).
- [5] M. Junker, La production par électrolyse de l'eau. Clefs CEA, 50-51 (2005).
- [6] T. Priem. La pile à combustible en questions. L'actualité chimique, 327-328(2009).
- [7] A. Zuttel, Materials for hydrogen storage. Materials Today, 6 (2003).
- [8] L. Schlapbach, A. Zuttel. Hydrogen-storage materials for mobile applications. Nature, 414 (2001).
- [9] Z. X. Guo, C. Shang. K.F. Aguey-Zinsou,. J. Eur. Ceram. Soc. 28 (2008).
- [10] R. Strobel, J. Garche, P.T. Moseley L. Jorissen G.Wolf. Hydrogen storage by carbon materials. J. Power Sour. 159 (2006).
- [11] G.F. Guo, H. Huang, F.H. Xue, C.J. Liu, H.T.Yu, X. Quan, X.L. Dong. Electrochemical hydrogen storage of the graphene sheets prepared by DC arcdischargemethod. Surf. Coat. Technol. 228 (2013).
- [12] V.V. Simonyan, J.K. Johnson. J. Alloys Compds, 330 (2002).
- [13] Y. Yurum, A. Taralp, T.N. Veziroglu. Int. J. Hydrogen Energy, 34 (2009).
- [14] B.H Chen, C.H. Kuo, J.R. Ku, P.S Yan, C.J. Huang, M.S. Jeng, F.H. Tsau. J. Alloys Compds, 568 (2013).
- [15] C.B. Minella, I. Lindemann, P. Nolis, A. Kieling, M.D. Baro, M. Klose, L. Giebeler, B. Rellinghaus, J. Eckert, L. Schultz, O. Guteisch. Int. J. Hydrogen Energy, 38 (2013).
- [16] B. Yang, S. Li, H. Wang, J. Xiang, Q. E. Yang, J. Mater. Sci. Technol, 29(2013).
- [17] D.E. Demirocak, S.S. Srinivasan, M.K. Ram, J.N. Kuhn, Li, X. Ranjani Muralidharan, D.Y. Goswami, E.K. Stefanakos. Int. J. Hydrogen Energy, 38 (2013).
- [18] R. Rohit. Shahi, H. Raghubanshi, M.A. Shaz, O.N. Srivastava. Int. J. Hydrogen Energy, 38 (2013).
- [19] P. Dibandjo, C. Zlotea, R. Gadiou, C. Matei Ghimbeu, F. Cuevas, M. Latroche, E. Leroy, C. Vix-Guterl. Int. J. Hydrogen Energy, 38 (2013).

- [20] M.P. Suh, H.J. Park, T.K. Prasad, D.W. Lim. *Chem. Rev.* 112 (2012).
- [21] T. Stergiannakos, E. Tylianakis, E. Klontzas, P.N. Trikalitis, G.E. Froudakis. *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012).
- [22] Q. Zhao, W. Yuan, J. Liang, J. Li, Synthesis and hydrogen storage studies of metal-organic framework UiO-66. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 (2013).
- [23] M. Hirscher, B. Panella. *Scripta Materialia*, 56 (2007).
- [24] J. Goldsmith, A.G. Wong-Foy, J. Cafarella, J. Siegel. *Chem. Mater.* 25 (2013).
- [25] G. G. Libowitz. Ed. W.A. Benjamin, Inc, New-York (1965).
- [26] T. R. P. Gibb. *Progress in Inorg. Chem*, Ed. Inter science Publishers, Inc, New-York (1965).
- [27] G. G. Libowitz, H. F. Hayes, T. R. P. Gibb. *J. Phys. Chem.* 62, 76–79 (1958).
- [28] J. L. Goudet, *Stockage d'hydrogène: un bon candidat découvert à Grenoble* (2007).
- [29] B. M. Ley, L. H. Jepsen, Y. Lee, Y. W. Cho, J. M. B. Colbe, M. Domheim, M. Rokni, J. O. Jensen, M. Sloth, Y. Filinchuk, J. E. Jorgensen, F. Besenbacher et T. R. Jensen. *Material today* 17,122–128 (2014).



Chapitre IV

Résultats et Discussions

IV.1. Introduction:

Aujourd'hui, la recherche scientifique est basée essentiellement sur deux approches complémentaires: la théorie et l'expérimentation. Il restait néanmoins un inconvénient de taille: La résolution analytique des modèles physiques réalistes donc très complexes pour décrire finement les comportements expérimentaux. Par contre l'évolution récente (ces dernières années) des ordinateurs et des algorithmes et plus précisément de l'expérimentation numérique a permis en partie de pallier à cette difficulté, malgré le temps de calculs peuvent demeurer longs dans certains cas.

L'objectif de ce chapitre est l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques ainsi que des propriétés thermodynamiques et mécaniques des hydrures $MBeH_3$ ($M = Li, Na$ et K) par simulation numérique.

Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW) dans le cadre 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 GGA, l'approximation EV-GGA (Engel-Vosko) et enfin l'approximation mBJ (modified Becke - Johnson).

La configuration électronique de chaque élément est:

Li: $1s^2 2s^1$

Na: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

K: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

Be: $1s^2 2s^2$

H: $1s^1$

IV.2. Détails de calculs:

Dans cette thèse, les calculs ont été réalisés en utilisant le code Wien2k qui est une implémentation de la méthode (FP-LAPW) dans le cadre de la (DFT). On a effectué des calculs semi-relativistes (l'effet de spin-orbit est négligé). 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) paramétrisée par Perdew et Wang [1].

-L'approximation du gradient généralisé (GGA: Generalized Gradient Approximation) paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerhof [2].

Pour améliorer les gaps énergétiques:

- L'approximation d'Engel-Vosko (EV-GGA) [3].
- L'approximation mBJ (modified Becke - Johnson) [4].

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 R_{mt} .
- ✓ La région interstitielle (la région qui reste).

Les fonctions d'ondes, les densités électroniques et le potentiel sont développées en combinaison harmoniques sphériques multipliées par les fonctions radiales autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin avec un cutoff (rayon de coupure) $L_{max}=10$, et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un cutoff (rayon de coupure) $R_{mt}^{min} * K_{max}$ (ou R_{mt}^{min} est le plus petit rayon de la sphère (MT), K_{max} est le cutoff du vecteur d'onde pour les ondes planes).

La première étape dans ce genre de calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres importants:

➤ Les rayons de Muffin-tin (R_{mt}), donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs de R_{mt} que nous avons utilisé pour Li, Na, K, Be et H représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur deux critères:

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

➤ Le paramètre de coupure $R_{mt}^{min} * K_{max}$, R_{mt}^{min} est le plus petit rayon de la sphère (MT) et K_{max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.

➤ G_{max} est la norme du plus grand vecteur du réseau réciproque utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges.

➤ Le nombre de points k considéré dans la zone irréductible de Brillouin.

Le calcul a été effectué d'une façon auto-cohérent dans les phases orthorhombique, cubique, monoclinique respectivement pour les hydrures MBeH₃ (M = Li, Na et K) en utilisant les deux approximations LDA et GGA pour le potentiel d'échange corrélation.

Dans la méthode FP-LAPW, les paramètres les plus nécessaires qui doivent être raffinés pour décrire parfaitement les systèmes étudiés sont: les rayons des sphères muffin-tin R_{mt} , le

cutoff $R_{mt}K_{max}$ des ondes planes dans la région interstitielle et le nombre de point k dans la zone réduite de Brillouin. Pour trouver les bonnes valeurs de ces paramètres, nous avons procédé à une multitude de tests de convergence pour les trois composés $MBeH_3$ ($M=Li, Na$ et K) et en utilisant les deux approximations LDA et GGA. En premier lieu nous avons varié l'énergie totale en fonction du nombre de points k utilisés dans la zone irréductible de Brillouin et en second lieu, avec le paramètre de coupure $R_{mt}K_{max}$.

Les paramètres utilisés sont donnés dans le Tableau IV.1.

IV.3. Les propriétés structurales de l'hydrure $MBeH_3$ ($M = Li, Na$ et K):

IV. 3. 1. La structure cristalline de l'hydrure $MBeH_3$ ($M=Li, Na$ et K):

Les hydrures complexes $MBeH_3$ ($M = Li, Na$ et K) se stabilisent dans différentes structures cristallines; $LiBeH_3$ en phase orthorhombique ($NaCoF_3$ – type, groupe d'espace $Pnma$), $NaBeH_3$ en phase cubique ($CaTiO_3$ – type, groupe d'espace $Pm\bar{3}m$) et $KBeH_3$ en phase monoclinique ($CaCO_3(II)$ –type, groupe d'espace $P2_1/c$). L'hydrure $LiBeH_3$ et $KBeH_3$ possède 4 molécules dans la maille primitive. Il y a donc en total 20 atomes par maille. Par contre La pérovskite idéale $NaBeH_3$ est cubique. Elle possède un motif d'une molécule par maille. Le motif cristallographique de la pérovskite $NaBeH_3$ contient 5 atomes.

Comme le montre de la Figure IV.1-IV.3.

Les positions atomiques calculées pour chaque composé en utilisant les approximations *LDA* et *GGA* dans chaque phase sont présentés dans le Tableau (IV.2) et comparés avec les données théoriques [5]. Les données calculées [6] sont en bon accord avec les travaux théoriques précédents.

Tableau IV.1: Les valeurs de $R_{mt} * K_{max}$, K_{points} , G_{max} , R_{mt} de Li, Na, K, Be et H de $MBeH_3$ ($M=Li, Na$ et K) dans les phases orthorhombique, cubique, monoclinique respectivement.

les composés	approximation	$R_{mt} * K_{max}$	K_{points}	G_{max}	$R_{mt}(Li, Na, K)$ (u. a)	$R_{mt}(Be)$ (u. a)	$R_{mt}(H)$ (u. a)
LiBeH ₃ (<i>Pnma</i>)	GGA	7	700	20	1.1	1.2	1
	LDA	7	700	20	1.1	1.2	1
NaBeH ₃ (<i>Pm3m</i>)	GGA	7	900	20	1.4	1.1	1
	LDA	7	900	20	1.4	1.1	1
KBeH ₃ (<i>P2₁/c</i>)	GGA	7	500	20	1.2	1.1	1
	LDA	7	500	20	1.2	1.1	1

Tableau IV.2: Coordonnées des atomes de Li, Na, K, Be et H dans les hydrures $MBeH_3$ ($M=Li$ et Na et K).

Les composés	Les positions atomiques		
	GGA		LDA
LiBeH ₃ (<i>Pnma</i>)	Li(4c): 0.4500, 3/4, 0.4897 ^b	(0.4500, 3/4, 0.4897) ^a	Li(4c): 0.4500, 3/4, 0.4897
	Be(4b): 0.0, 0.0, 1/2 ^b	(0.0, 0.0, 1/2) ^a	Be(4b): 0.0, 0.0, 1/2
	H1(4e): 0.9835, 1/4, 0.4305 ^b	(0.9835, 1/4, 0.4305) ^a	H1(4e): 0.9835, 1/4, 0.4305
	H2(8d): 0.7083, 0.9644, 0.2895 ^b	(0.7083, 0.9644, 0.2895) ^a	H2(8d): 0.7083, 0.9644, 0.2895
NaBeH ₃ (<i>Pm3m</i>)	Na(1b): 1/2, 1/2, 1/2 ^b	(1/2, 1/2, 1/2) ^a	Na(1b) : 1/2, 1/2, 1/2
	Be(1a) : 0, 0, 0 ^b	(0, 0, 0) ^a	Be(1a) : 0, 0, 0
	H(3d) : 0, 0, 1/2 ^b	(0, 0, 1/2) ^a	H(3d) : 0, 0, 1/2
KBeH ₃ (<i>P2₁/c</i>)	K(4e): 0.7639, 0.7444, 0.7835 ^b	(0.76352, 0.7448, 0.7832) ^a	K(4e): 0.76391, 0.74442, 0.78352
	Be (4e): 0.7489, 0.2536, 0.0019 ^b	(0.7492, 0.2534, 0.0021) ^a	Be (4e): 0.74894, 0.25362, 0.00193
	H1 (4e): 0.6148, 0.3257, 0.8594 ^b	(0.6158, 0.3263, 0.8605) ^a	H1 (4e): 0.61485, 0.32571, 0.85942
	H2(4e): 0.8610, 0.4273, 0.1036 ^b	(0.8609, 0.4262, 0.1037) ^a	H2(4e): 0.86101, 0.42732, 0.10364
	H3 (4e): 0.7840, 0.0096, 0.0367 ^b	(0.7832, 0.0100, 0.0362) ^a	H3 (4e): 0.78403, 0.00961, 0.03676

^a réf [5]

^b réf[6]

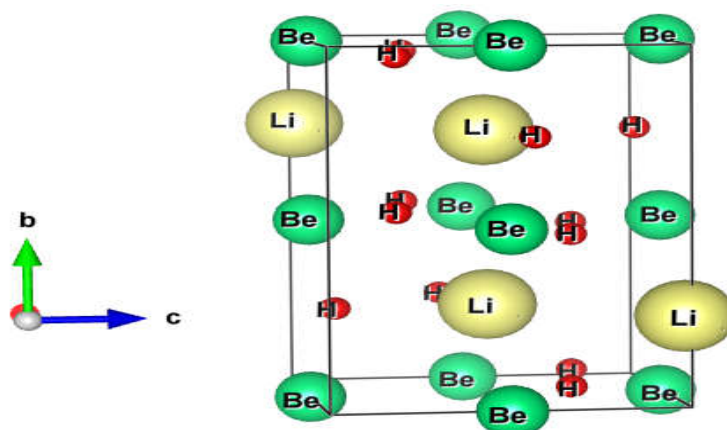


Figure. IV.1: La structure cristalline de l'hydrure LiBeH_3 dans la phase orthorhombique.

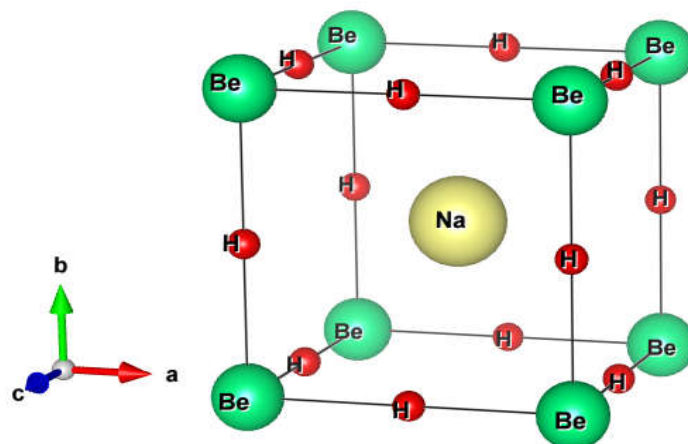


Figure. IV.2: La structure cristalline de l'hydrure NaBeH_3 dans la phase cubique.

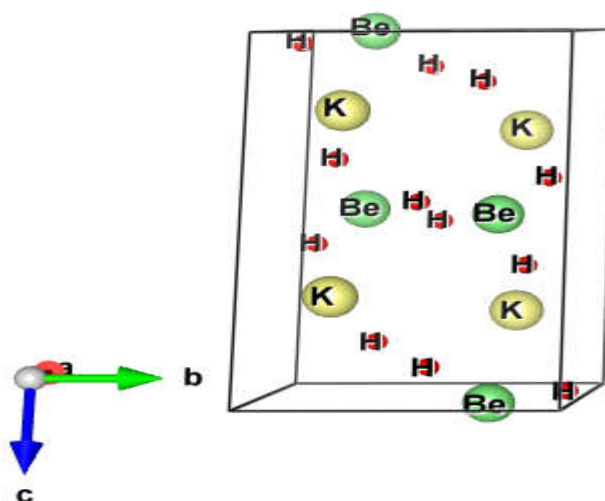


Figure. IV.3: La structure cristalline de l'hydrure KBeH_3 dans la phase monoclinique.

IV.3.2. Détermination des paramètres structuraux des hydrures MBeH₃ (M=Li, Na et K):

La détermination des propriétés structurales est le premier pas important précédant l'obtention par calcul des propriétés physiques d'un matériau donné à partir de sa structure à l'échelle microscopique.

De nos jours, il est possible de calculer l'énergie totale des solides de façon assez précise moyennant certaines approximations telles que celles de la densité locale (LDA) et du gradient généralisé (GGA).

Nous avons effectué à l'aide du code WIEN2K [7] un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau a prises au voisinage de la valeur expérimentale.

Les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation d'état de Murnaghan [8] donnée par:

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

Où B et B' sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, et V_0 étant le volume de la maille élémentaire à l'équilibre. La constante du réseau a correspondant à l'état fondamental est déduite à partir du minimum de la courbe $E_{tot}(V)$.

Le module de compressibilité B est déterminé par:

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

B' : La dérivée du module de compressibilité:

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

Dans la Figure IV.4 ci-dessous nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés MBeH₃ (M=Li, Na et K) dans leurs structures.

Les résultats obtenus pour le paramètre du réseau a , b et c , le module de compressibilité et sa dérivée, sont illustrés dans le Tableau IV.3. Afin de confronter nos résultats avec d'autres travaux, nous avons reporté dans le Tableau IV.3, les résultats théoriques disponibles dans la littérature relatifs aux trois hydrures LiBeH₃, NaBeH₃ et KBeH₃.

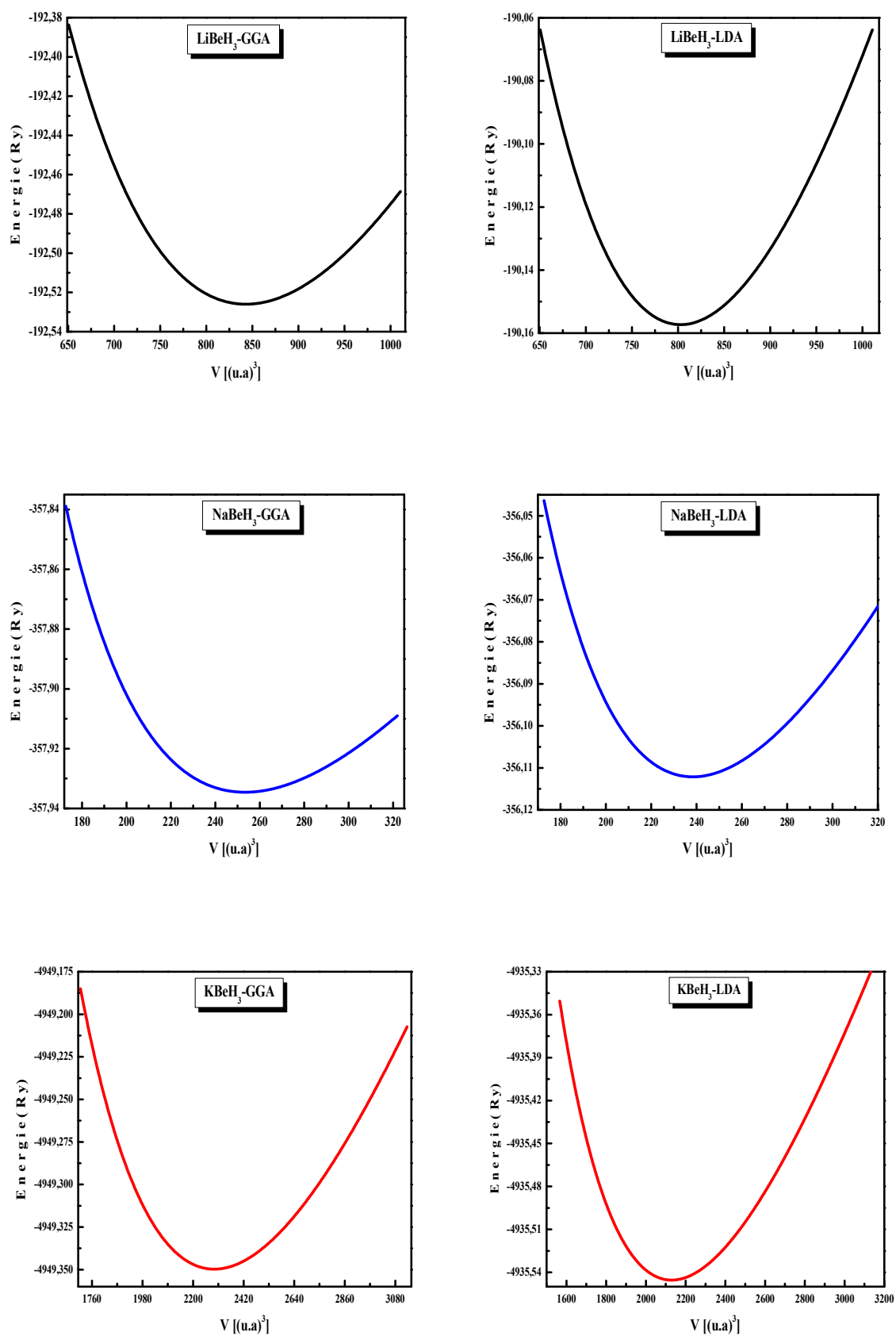


Figure. IV.4: La variation de l'énergie en fonction du volume du composé $M\text{BeH}_3$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$ et K) calculée par GGA et LDA.

Tableau IV.3 : Le paramètre du réseau a,b,c, le module de compressibilité B et sa dérivée B'_0 pour les composés $MBeH_3$ ($M=Li, Na$ et K) comparés à d'autres résultats théoriques.

Les composés (type de structure;group d'espace)	Le paramètre du réseau a,b,c (Å)		B (GPa)		B'	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
LiBeH₃ (NaCoF ₃ ; <i>Pnma</i>)	a = 4.5232 (4.5361) [5] b = 6.3207 (6.2992) [5] c = 4.4205 (4.4104) [5] b/a=1.3974 (1.3887) [5] c/a=0.9773 (0.9723) [5]	a = 4.4595 b = 6.4595 c = 4.4242 b/a=1.4485 c/a=0.9921	65.2 (63.1) [5]	70.2	3.2 (3.5) [5]	3.2
NaBeH₃ (CaTiO ₃ ; <i>Pm3̄m</i>)	a = 3.3480 (3.3189) [5]	a = 3.2801	58.2 (62.7) [5]	65.0	3.6 (3.5) [5]	3.4
KBeH₃ (CaCO ₃ (II); <i>P 2₁/c</i>)	a = 7.1085 (7.0850) [5] (7.362) [9] b = 5.4735 (5.5621) [5] (5.779) [9] c = 8.9204 (8.9483) [5] (9.297) [9] b/a=0.7699 (0.7850) [5] (0.7849) [9] c/a=1.2548 (1.2629) [5] (1.2628) [9] β=107.54 (107.45) [5] (106.7) [9]	a = 6.9362 b = 5.5628 c = 8.7382 b/a=0.8020 c/a=1.2598 β=107.44	21.1 (10.9) [5] (8.56) [9]	23.5	3.9 (5.2) [5] (5.9) [9]	3.5

- ❖ A notre connaissance, il n'existe pas de travaux expérimentaux sur les propriétés structurales des composés $MBeH_3$ ($M=Li, Na$ et K).
- ❖ Il se trouve que le module de compressibilité B décroît dans l'ordre suivant: $B(LiBeH_3) > B(NaBeH_3) > B(KBeH_3)$. Sachant que le volume d'équilibre de la cellule unitaire de ces matériaux augmente de $LiBeH_3$ (31.59 \AA^3) à $NaBeH_3$ (37.53 \AA^3) à $KBeH_3$ (82.73 \AA^3), les résultats obtenus pour B sont en bon accord avec la relation bien connue entre le module de compressibilité et le volume $B \propto V^{-1}$. Les grandes valeurs du module de compressibilité données par la LDA par rapport à celles obtenues utilisant la GGA s'expliquent par le fait que le volume calculé par la méthode LDA est petit que celui calculé par la GGA.
- ❖ Il est à noter que le module de compressibilité diminue en allant du composé $LiBeH_3$ à $NaBeH_3$ à $KBeH_3$ c'est-à-dire que le module de compressibilité décroît lorsque le numéro atomique de l'élément augmente, ce qui veut dire que les matériaux deviennent plus compressibles.
- ❖ Les écarts des valeurs obtenues pour le volume de la maille élémentaire calculé par GGA par rapport aux résultats théoriques (Vajeeston et al) [5] sont de l'ordre de 0.29 %, 2.65% et 1.62 % pour $LiBeH_3$, $NaBeH_3$ et $KBeH_3$ respectivement [6].
- ❖ L'augmentation de la dérivée du module de compressibilité à l'équilibre lors du remplacement de l'atome Li par l'atome Na et puis l'atome K quelque soit l'approximation utilisée.
- ❖ Globalement, nos résultats sont en bonne concordance avec les résultats théoriques [5,9].

IV.3.3. Les distances et les angles interatomiques de l'hydrure $MBeH_3$ ($M = Li, Na$ et K):

L'hydrure $LiBeH_3$ dans la phase orthorhombique se forme des octaèdres (BeH_6) légèrement distordus (non réguliers). Les distances $Be-H$ calculées dans les octaèdres varient de 1.605 \AA à 1.630 \AA et les angles de liaisons $H-Be-H$ varient de 88.13° à 91.86° . L'atome de Li est entouré de huit atomes d'hydrogène et la distance calculée $Li-H$ varie entre 1.971 \AA et 2.173 \AA . Pour $NaBeH_3$, l'atome Na est entouré de 12 atomes d'hydrogène en coordination cuboctahedral à une distance de 2.367 \AA . Chaque atome de Be est entouré de six atomes de l'hydrogène H dans un arrangement octaédrique idéal à une distance égale 1.674 \AA (voir la Figure IV.5.e). L'atome d'hydrogène H est entouré par deux atomes Be et quatre atomes Na , et la plus courte $H-H$ séparation est 2.376 \AA . Les longueurs de liaison de $NaBeH_3$ sont plus courtes que celle trouvée dans $KBeH_3$ et plus longues que celle dans le composé $LiBeH_3$.

L'hydrure KBeH_3 se cristallise dans les conditions ambiantes, dans la structure monoclinique dont le groupe d'espace est $P2_1/c$, il est constitué des molécules planes (voir la Figure IV.5.f) et ils sont liés par des atomes alcalins K. La distance moyenne Be-H est d'environ 1.386 Å, ce qui est beaucoup plus faible que dans les hydrures LiBeH_3 et NaBeH_3 . On voit clairement que le volume des octaèdres est augmenté lorsque nous passons du composé LiBeH_3 (5.62Å^3) (5.66Å^3) à NaBeH_3 (6.25Å^3) (6.28Å^3) en utilisant deux approximations GGA et LDA respectivement ainsi que les longueurs de liaison moyenne augmente de 1.615 Å à 1.674 Å.

Dans le Tableau IV.4, nous avons rassemblé toutes les distances interatomiques M-H, Be-H et H-H et les angles de liaison en utilisant deux approximations GGA et LDA. Nous avons aussi inclus dans le Tableau les valeurs théoriques quand celles-ci sont disponibles pour faciliter la comparaison. Pour les hydrures MBeH_3 (M=Li, Na et K) On remarque que les distances entre H-H sont supérieurs 2 Å. Ce résultat suit la règle empirique pour les hydrures métalliques [10]. L'analyse du Tableau IV.4 montre que les liaisons Be-H semblent être affectées par la géométrie des arrangements atomiques dans les hydrures MBeH_3 (M = Li, Na et K). L'angle H-Be-H se trouve être varié de 88.13° - 92° dans LiBeH_3 et 90.0° dans NaBeH_3 et il est d'environ 120° dans KBeH_3 . Notre étude de la structure de MBeH_3 (M = Li, Na et K) révèle que le groupe $[\text{BeH}_6]^{-1}$ possède une géométrie octaédrique idéale dans NaBeH_3 et une distorsion dans LiBeH_3 . En utilisant l'électronégativité de Pauling, nous avons calculé la différence d'électronégativité entre Li, Na, K et chaque autre élément dans les hydrures étudiés. Il s'avère être de 0,59, 0,63 et 1,22 pour les liaisons Li-Be, Be-H et Li-H dans LiBeH_3 ; 0,64, 0,63 et 1,27 pour les liaisons Na-Be, Be-H et Na-H pour NaBeH_3 ; et 0,75, 0,63, 1,38 pour K-Be, Be-H, K-H pour l'hydrure KBeH_3 respectivement. L'augmentation de la différence d'électronégativité de 0,59 pour Li-Be à 0,64 pour Na-Be à 0,75 pour K-Be et de l'autre côté, 1,22 pour Li-H à 1,27 pour Na-H à 1,38 pour K-H conduit à une augmentation dans le caractère ionique de la liaison dans les hydrures MBeH_3 (M = Li, Na et K). Les caractéristiques structurales partagées pour les phases LiBeH_3 et NaBeH_3 sont l'unité octaédrique BeH_6 et une situation de liaison très similaire. L'interaction fondamentalement ionique entre M et BeH_6 dans LiBeH_3 et NaBeH_3 . Plus spécifiquement, nous voyons l'interaction Be-H dans les octaèdres BeH_6 comme iono-covalente et celle entre M et H comme plus purement ionique.

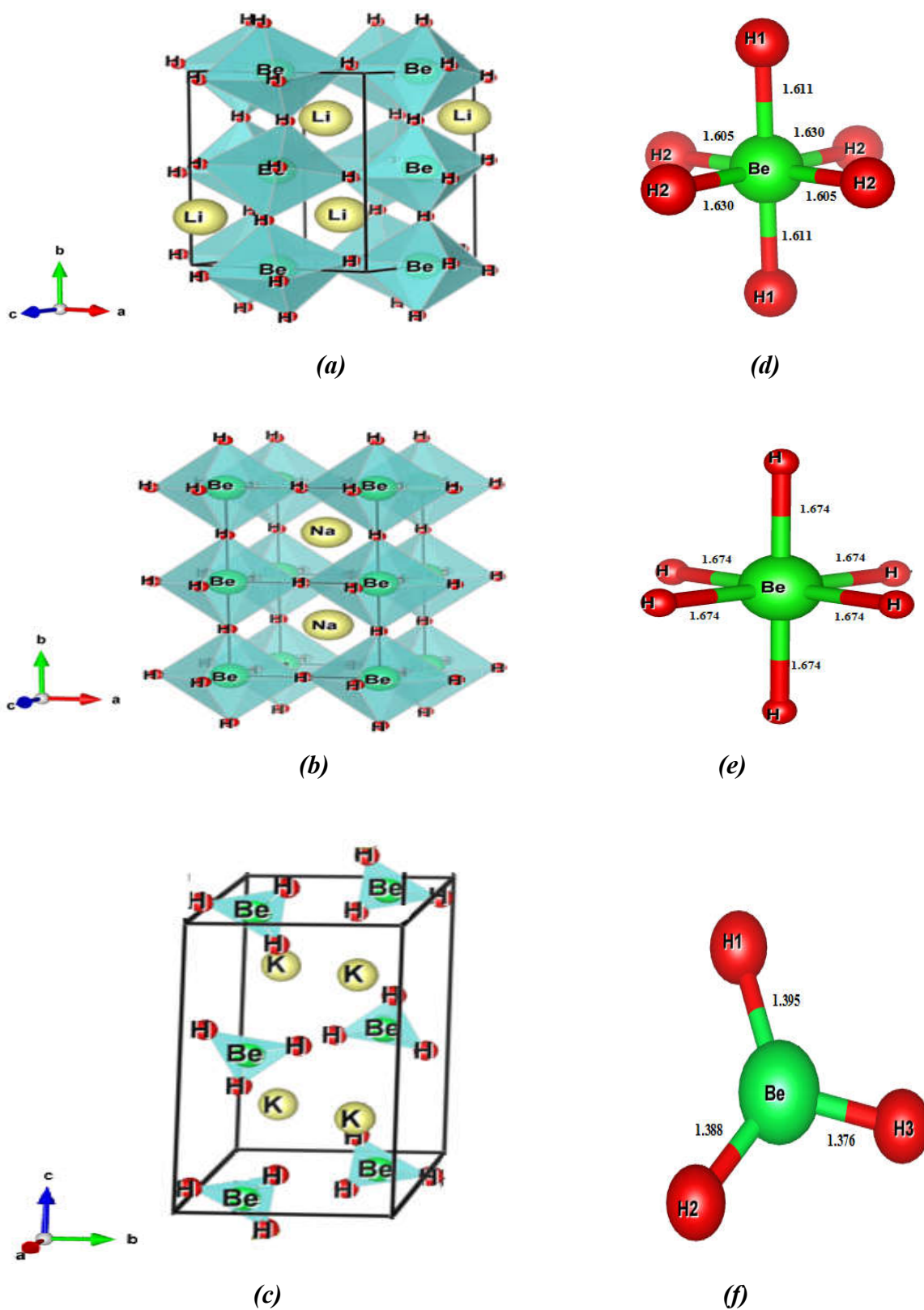


Figure. IV.5: structure cristalline de $MBeH_3$ ($M = Li, Na$ et K): (a) $LiBeH_3$ ($Pnma$), (b) $NaBeH_3$ ($Pm\bar{3}m$) et (c) $KBeH_3$ ($P2_1/c$), (d) et (e) la configuration octaédriques des groups $[BeH_6]$ dans $LiBeH_3$ et $NaBeH_3$ et (f) la molécule plane dans $KBeH_3$.

Tableau IV.4: Distances et angles interatomiques de l'hydrure $MBeH_3$ ($M=Li, Na$ et K)

Les composés	Les atomes	Nos résultats	
		GGA	LDA
LiBeH ₃ (<i>Pnma</i>)	Li-H1	1.971(× 1)	1.965(× 1)
		1.992(× 1)	1.972(× 1)
	Li-H2	1.996(× 2)	2.007(× 2)
		2.134(× 2)	2.146(× 2)
		2.173(× 2)	2.203(× 2)
	Li-Be	2.577(× 2)	2.576(× 2)
		2.689(× 2)	2.711(× 2)
		2.763(× 2)	2.785(× 2)
		2.947(× 2)	2.937(× 2)
	Be-H2	1.605(× 2)	1.598(× 2)
		1.630(× 2)	1.616(× 2)
Be-H1	1.611(× 2)	1.645(× 2)	
H1-H2	2.260(× 2)	2.274(× 2)	
	2.279(× 2)	2.290(× 2)	
	2.289(× 2)	2.302(× 2)	
	2.304(× 2)	2.311(× 2)	
H2-H2	2.287(× 2)	2.257(× 2)	
	2.288(× 2)	2.290(× 2)	
H2-Be-H1	88.13(× 2)	87.87(× 2)	
	89.81(× 2)	89.42(× 2)	
	90.18(× 2)	90.57(× 2)	
	91.86(× 2)	92.12(× 2)	
H2-Be-H2	89.95(× 2)	90.82(× 2)	
	90.04(× 2)	89.17(× 2)	
NaBeH ₃ (<i>Pm3̄m</i>)	Na-H	2.367(× 12) 2.31[5]	2.319(× 12)
	Na-Be	2.899 (× 8)	2.840(× 8)
	Be-H	1.674(× 6) 1.63[5]	1.640(× 6)
	H-H	2.367(× 8) 2.31[5]	2.319(× 8)
	H-Be-H	90.0	90.0
KBeH ₃ (<i>P2₁/c</i>)	K-H1	2.646(× 1)	2.588(× 1)
		2.696(× 1)	2.713(× 1)
	K-H2	2.635(× 1)	2.627(× 1)
		2.717(× 1)	2.667(× 1)
	K-H3	2.643(× 1)	2.617(× 1)
		2.656(× 1)	2.629(× 1)
	K-Be	3.338(× 1)	3.337(× 1)
		3.414(× 1)	3.353(× 1)
		3.420(× 1)	3.437(× 1)
		3.686(× 1)	3.682(× 1)
		3.702(× 1)	3.689(× 1)
		3.765(× 1)	3.705(× 1)
	Be-H1	1.395	1.371
	Be-H2	1.388	1.384
Be-H3	1.376	1.394	
H1-H2	2.384	2.367	
H1-H3	2.406	2.405	
H2-H3	2.412	2.419	
H3-Be-H1	120.70	120.79	
H1-Be-H2	120.09	118.40	
H3-Be-H2	118.97	120.59	

IV.4. Les propriétés électroniques de l'hydrure $MBeH_3$ ($M=Li, Na$ et K):

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.

Le calcul de la répartition des densités d'états électroniques totales (DOS) permet de déterminer le nombre d'états électroniques par unité d'énergie. La projection de ces DOS sur les orbitales atomiques permet quant à elle d'évaluer la contribution de chaque type d'orbitale atomique aux liaisons permettant la cohésion du solide. Ces densités d'états sont nommées l -DOS, en référence au nombre quantique l caractérisant chaque orbitale atomique. L'unité des densités d'états électroniques est le « nombre d'états électroniques par unité d'énergie », il s'agit d'une grandeur positive. La structure de bandes permet d'observer la dispersion de l'énergie électronique entre les points de haute symétrie de la structure. Enfin, la circulation des charges à travers le solide peut être visualisée à l'aide du calcul de la densité de charge électronique; ses représentations – selon un plan cristallographique ou une liaison chimique par exemple – permettent d'avoir une meilleure connaissance de la répartition des électrons dans tout le système et de connaître la nature des liaisons qui constituent le cristal étudié. Par exemple, la délocalisation d'une partie du nuage électronique vers l'espace entre deux atomes est caractéristique d'une liaison covalente (les deux atomes concernés « mettent en commun » leurs électrons de valence respectifs). Au contraire, une répartition sphérique des électrons autour de chaque atome indique que la liaison est purement ionique.

IV.4.1. La structure de bandes:

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes.

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont 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 dont la plus haute et la plus basse de celles-ci respectivement 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. La première zone de Brillouin de la structure orthorhombique, cubique et monoclinique est illustrée dans les Figures.IV.6, IV.7 et IV.8 respectivement.

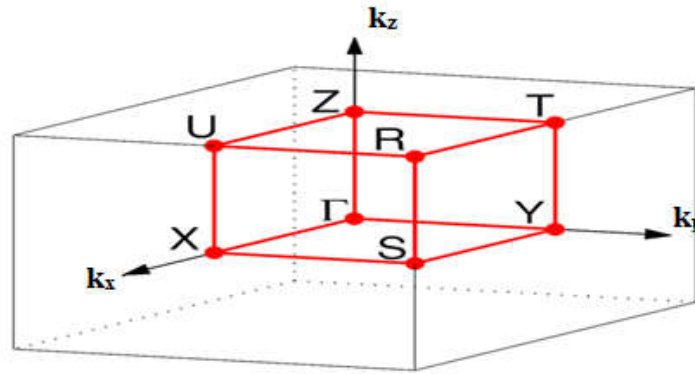


Figure IV.6: Première zone de Brillouin pour le réseau orthorhombique simple et les points-k de haute symétrie.

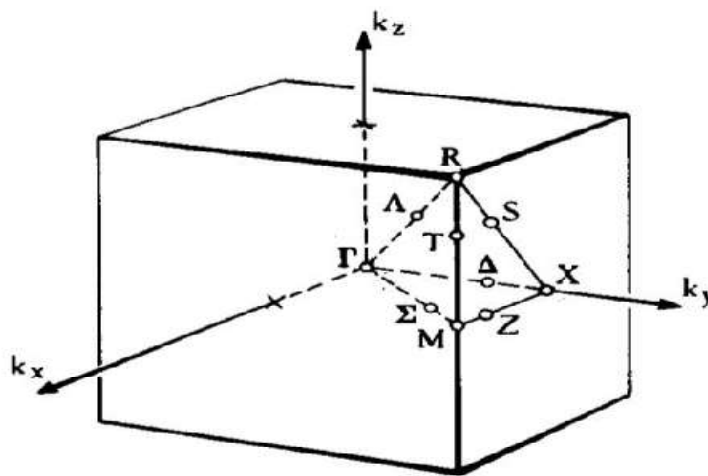


Figure IV.7: Première zone de Brillouin pour le réseau cubique simple et les points-k de haute symétrie.

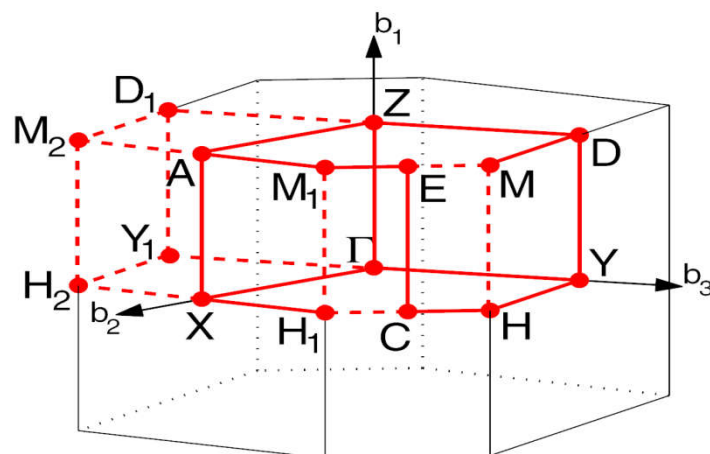


Figure IV.8: Première zone de Brillouin pour le réseau monoclinique simple et les points-k de haute symétrie.

Le calcul des structures de bandes des hydrures $MBeH_3$ ($M = Li, Na$ et K) a été réalisé par la méthode FP-LAPW en se basant sur les approximations: LDA, GGA, EV-GGA et mBJ.

Nos résultats sont illustrés dans les Figures (IV.9 , IV.10).

- ✓ Pour la phase orthorhombique nous constatons que $LiBeH_3$ présente un gap indirect: le maximum de la bande de valence se situe au point U et le minimum de la bande de conduction se situe au point Γ .
- ✓ Pour la phase cubique de l'hydrure $NaBeH_3$, on constate que le maximum de la bande de valence se produit au point X et le minimum de la bande de conduction se produit au point R. En conséquence, ce composé est caractérisé par un gap fondamental indirect (X-R).
- ✓ Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point Γ dans la zone de Brillouin pour l'hydrure $KBeH_3$ dans la phase monoclinique ce qui provoque un gap direct.

On remarque que ces composés présentent un large gap énergétique qui est une caractéristique commune des hydrures complexes.

- ✓ La diminution du gap d'énergie lors du remplacement de l'atome Li par l'atome Na quelque soit l'approximation utilisée.
- ✓ L'augmentation du gap d'énergie lors du remplacement de l'atome Na par l'atome K quelque soit l'approximation utilisée.
- ✓ On remarque que l'allure des bandes reste le même que celle calculée par GGA ou LDA avec une ouverture importante du gap d'énergie avec les approximations EV-GGA et mBJ, pour ces composés.
- ✓ Les résultats obtenus sur les hydrures constituent une prédiction de leurs propriétés électroniques, du fait de l'absence dans la littérature de travaux expérimentaux sur ces hydrures.

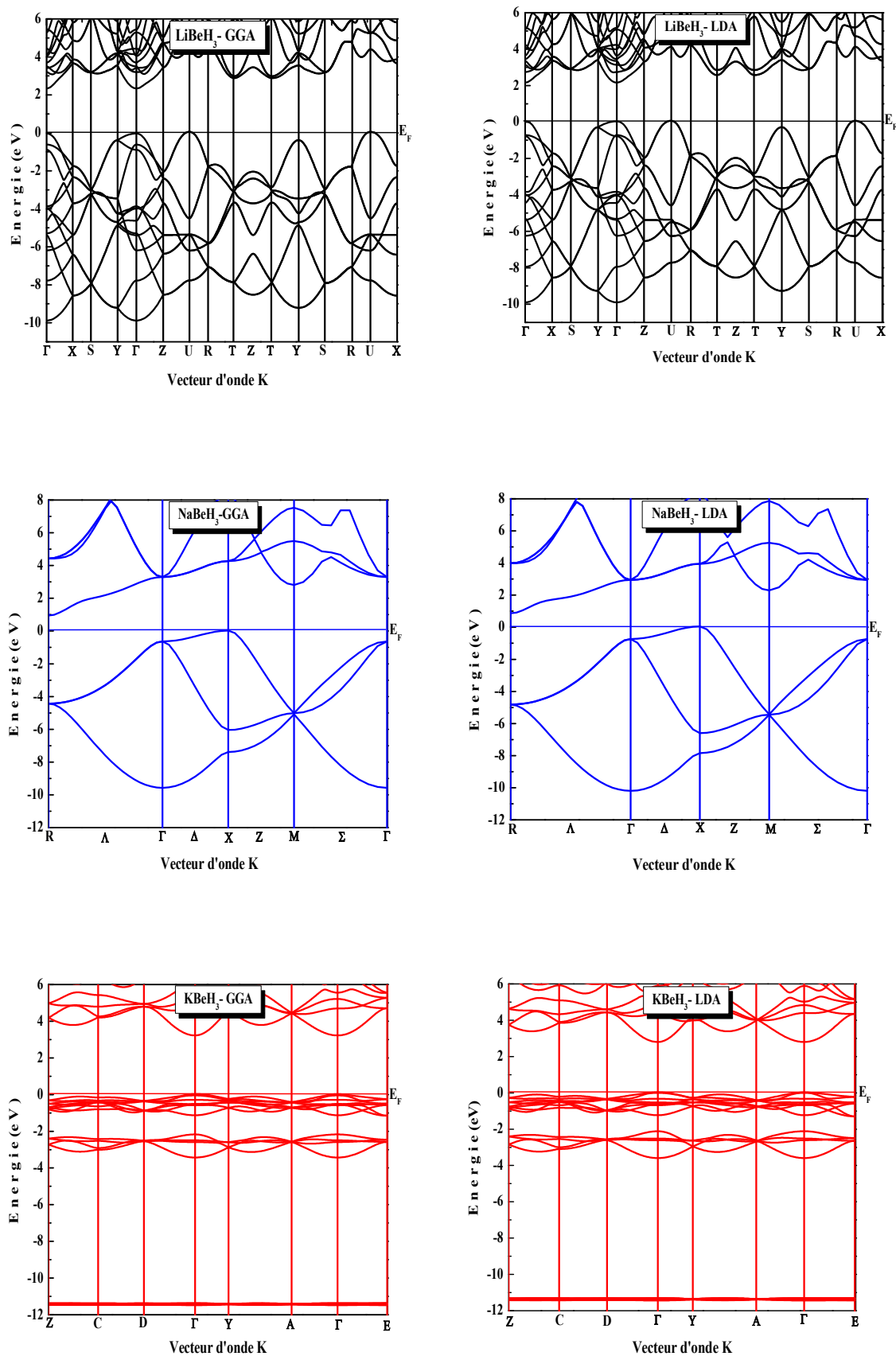


Figure IV.9: Structure de bandes des composés $M\text{BeH}_3$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$ et K) en utilisant GGA et LDA.

Les valeurs obtenues pour les gaps énergétiques des hydrures complexes en utilisant la GGA sont en bon accord avec les résultats théoriques disponibles, les légères différences relevées sont attribuées aux méthodes et paramètres de calculs utilisés. Il est bien connu, que les deux approximations LDA et GGA sous-estiment le gap énergétique [11,12]. Ce comportement est dû au fait que ces fonctionnelles ont des formes simples qui ne sont pas suffisantes pour reproduire exactement l'énergie d'échange-corrélation. La DFT est approprié aux états d'équilibre, donnant ainsi de mauvais résultats pour les états excités entre autres le gap énergétique. Engel et Vosko [3] ont proposé une nouvelle forme de la fonctionnelle GGA qui est capable de mieux reproduire le potentiel d'échange et ainsi améliorer les valeurs des gaps énergétiques. Par contre, les quantités qui dépendent d'une description exacte de l'énergie d'échange E_x tel que le volume d'équilibre et le module de rigidité sont en désaccord avec l'expérience. Les résultats sont illustrées dans la Figure (IV.10).

On remarque aussi une grande analogie entre les valeurs obtenues par les trois approximations LDA, GGA et EV-GGA. Par contre, il y a une grande divergence avec celle obtenu par l'approximation mBJ. Cette dernière est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [4], son application a trouvé rapidement une grande efficacité à donner des résultats pour les gaps énergétiques très proches de l'expérience. Il faut noter que la modification apportée par la mBJ apparait surtout dans les bandes de conduction, les bandes de valences pour tous les types de calcul étant relativement les mêmes. Les structures de bandes obtenues pour chaque composé par l'utilisation de la LDA, la GGA, la EV-GGA et la mBJ, ont des allures très similaires avec seulement un léger déplacement de quelques bandes. Les résultats numériques relatifs aux gaps énergétiques des composés sont indiqués dans le Tableau IV.5 lequel contient également des données théoriques publiées uniquement sur les hydrures complexes.

À partir des graphes, l'écart entre les bandes de valence et de conduction est calculé au sein de mBJ et compris entre 3.22 eV et 6.33 eV qui donne aux composés la propriété d'être un matériau isolant avec une grande bande interdite.

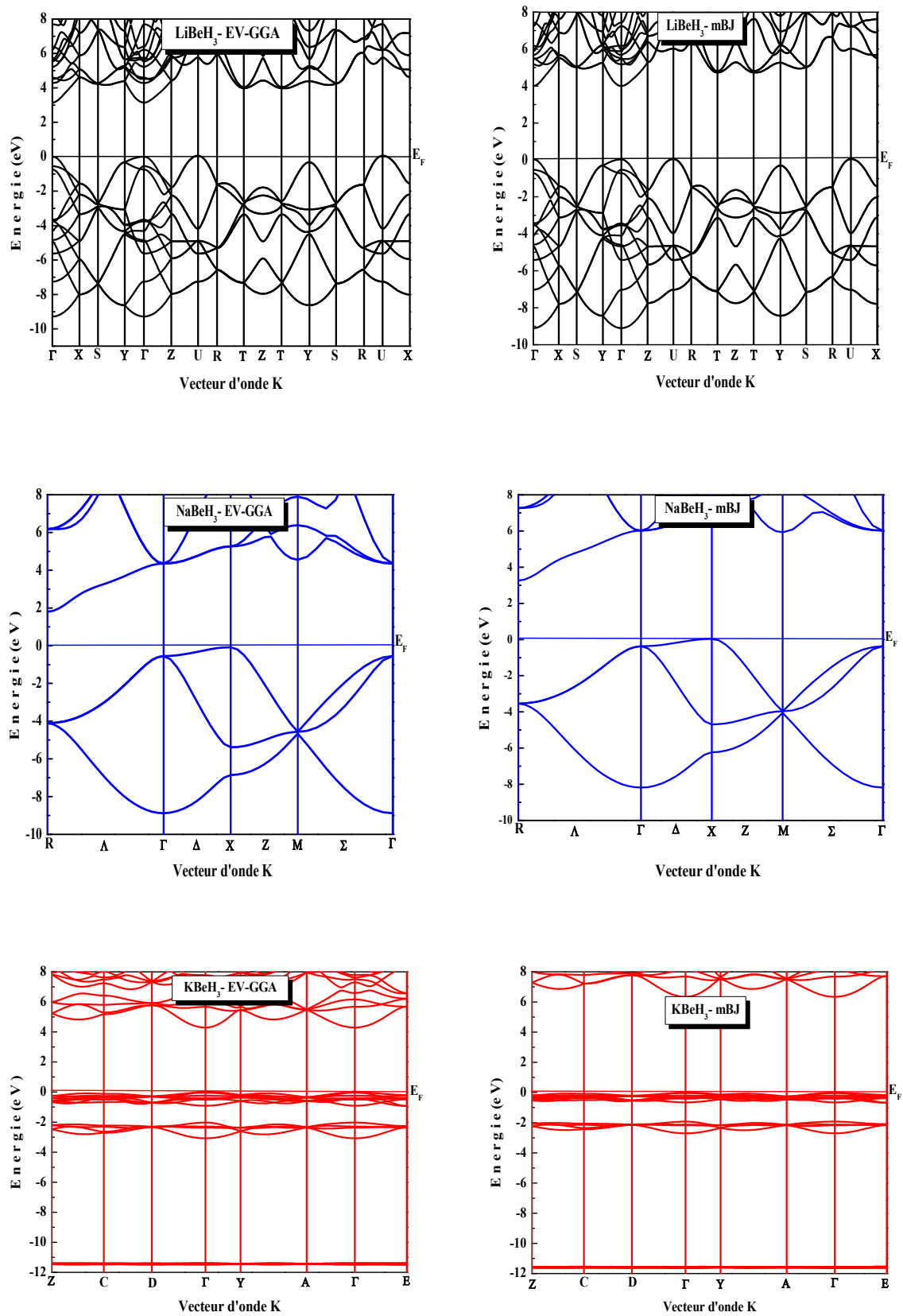


Figure IV.10 : Structure de bandes des composés $M\text{BeH}_3$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$ et K) en utilisant EV-GGA et mBJ.

Tableau IV.5 : Gaps énergétiques des trois hydrures calculées par la GGA, LDA, EV-GGA et mBJ, et comparés à d'autres valeurs théoriques.

Les composés	Eg (eV)				
	GGA	LDA	EVGGA	mBJ	Autres calculs [5]
LiBeH₃	2.28	2.10	3.08	3.95	2.26
NaBeH₃	0.94	0.82	1.87	3.22	1.79
KBeH₃	3.19	2.77	4.26	6.33	3.44

IV.4.2. Densité d'états électronique:

Dans la méthode des ondes planes augmentées linearisées (LAPW), la densité d'états total peut être décomposée en deux parties: la partie interstitielle ($N_I(\varepsilon)$) et la partie des harmoniques sphériques ($N_{MT}(\varepsilon)$). Si on part de l'équation maîtresse de la densité totale:

$$N(\varepsilon) = \sum_{i\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i\vec{k}}) \quad (IV.4)$$

L'expression de la densité partielle est obtenue à partir de l'équation (IV.4) par insertion de l'identité ($1 = \langle \Psi_{i\vec{k}} | \Psi_{i\vec{k}} \rangle$). En divisant cette intégrale en deux: une sur le domaine (MT) (harmonique sphérique) et une autre sur le domaine interstitielle. Notamment à l'intérieur de la sphère (MT), l'équation des orbitales Kohn-Sham peut être élargie de la manière suivante:

$$|\psi_{i\vec{k}}\rangle = \sum_{lm} \phi_{lm}^{\alpha i\vec{k}}(r) Y_{lm}(\vec{r}) \quad (IV.5)$$

L'équation (IV.4) devient:

$$\begin{aligned} N(\varepsilon) &= \sum_{i\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i\vec{k}}) \langle \psi_{i\vec{k}} | \psi_{i\vec{k}} \rangle = \sum_{i\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i\vec{k}}) (\langle \psi_{i\vec{k}} | \psi_{i\vec{k}} \rangle_{MT} + \langle \psi_{i\vec{k}} | \psi_{i\vec{k}} \rangle_I) \\ &= N_{MT}(\varepsilon) + N_I(\varepsilon) \end{aligned} \quad (IV.6)$$

En utilisant l'expansion (IV.5) la partie (MT) de l'équation (IV.6) est exprimée en tant que:

$$N_{MT}(\varepsilon) = \sum_{i\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i\vec{k}}) \sum_{\alpha} \sum_{lm} \int_0^{R_{\alpha}} |\phi_{lm}^{\alpha i\vec{k}}(r)|^2 r^2 dr = \sum_{\alpha} \sum_{lm} N_{MT}^{\alpha lm}(\varepsilon) \quad (IV.7)$$

$$\text{Où } N_{MT}^{\alpha lm}(\varepsilon) = \sum_{i\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i\vec{k}}) C_{lm}^{\alpha i\vec{k}} \text{ et } C_{lm}^{\alpha i\vec{k}} = \int_0^{R_{\alpha}} |\phi_{lm}^{\alpha i\vec{k}}(r)|^2 r^2 dr$$

Est dite « la bande des caractères » avec R_{α} est le rayon (MT). $N_{MT}(\varepsilon)$ est ainsi appelée le nombre d'état disponible par unité d'énergie dans une cellule unité à l'énergie ε relative à la sphère (MT) présentant des harmoniques sphériques de nombre quantique azimutal (l). De la même façon, $N_I(\varepsilon)$ est la densité d'état dans la région interstitielle où les ondes sont de nature plane et ne font pas intervenir le nombre quantique azimutal. La densité d'états comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. La densité d'état totale permet, par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon donné à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s, p, d ou f. On obtient ainsi

les densités d'état partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'état totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'état partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative.

Pour avoir une idée générale sur l'origine de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales et partielles de $MBeH_3$ ($M = Li, Na$ et K) dans les phases orthorhombique, cubique et monoclinique respectivement en utilisant plusieurs approximations (GGA, EV-GGA et mBJ). Les Figures IV.11 illustrent les densités d'états totales et partielles des composés $MBeH_3$ ($M=Li, Na$ et K) obtenues par l'approximation EV-GGA. Le niveau de Fermi est pris comme étant origine des énergies.

- Pour $LiBeH_3$, la première région est localisée à environ $[-10eV, E_F]$, elle est composée principalement des états s de l'atome H et Be avec une faible contribution des états s de l'atome Li. La seconde région [au-dessous de E_F] est une bande de conduction constituée principalement par des états s des atomes Li, Be et H.
- Pour $NaBeH_3$ la première région est localisée à environ $[-9eV, E_F]$, elle est composée principalement des états s de l'atome H et Be avec une faible contribution des états s, p de l'atome Na. La seconde région [au-dessous de E_F] est une bande de conduction constituée principalement par des états s et p de l'atome Na et s de l'atome Be et H.
- Pour $KBeH_3$ La plus haute bande de valence est située entre $[-11.55eV, -11.20eV]$ et elle est originaire des états p de l'atome K avec une faible contribution des états s de l'atome H. La seconde région comprise entre $[-3eV, -1.5eV]$ est dominée par les états s de l'atome H et Be et p de l'atome K. La principale bande de valence comprise entre $-1.20 eV$ et le niveau de Fermi est constituée par les états s de l'atome H et p de l'atome K. Finalement, la bande de conduction est située à $[3.20 eV, 12 eV]$ et elle est dominée principalement par des états s,p de l'atome K et s de les atomes H et Be. .
- On constate la présence d'un gap d'énergie dans les trois composés.
- La contribution de Li (Na) en BV est très faible, ce qui montre que Li (Na) est ionisé à Li^+ (Na^+). Donc, $LiBeH_3(NaBeH_3)$ a une caractéristique d'une liaison ionique entre les cations Li^+ (Na^+) et les anions complexes $[BeH_6]^{-1}$ et tandis que la liaison dans la molécule plane (BeH_3) est largement covalente.
- En passant de $LiBeH_3$ à $NaBeH_3$ la largeur de la bande de valence diminue, ce qui est du en partie à la diminution de la distance interatomique Be-H.

En passant de LiBeH_3 , NaBeH_3 à KBeH_3 , les DOS calculés sont modifiés de manière significative. La région de bande de valence (BV) est relativement large pour LiBeH_3 , NaBeH_3 et elle se rétrécit systématiquement pour KBeH_3 . Ceci peut être dû à la diminution du nombre de coordinations de Be et aussi à la diminution de la longueur de liaison Be-H dans LiBeH_3 et NaBeH_3 , les atomes Be sont coordonnés par l'hydrogène octaédrique, tandis que dans les hydrures de KBeH_3 la coordination de Be par l'hydrogène est presque plane. Selon la Figure IV.12, la largeur de la bande de valence (BV) est de 9,2 et 8,2 eV dans LiBeH_3 et NaBeH_3 respectivement. La largeur accrue de BV dans LiBeH_3 est due à la réduction de la longueur de la liaison Be-H. La bande de valence est divisée en deux sous-bandes pour KBeH_3 , la région de division étant très étroite.

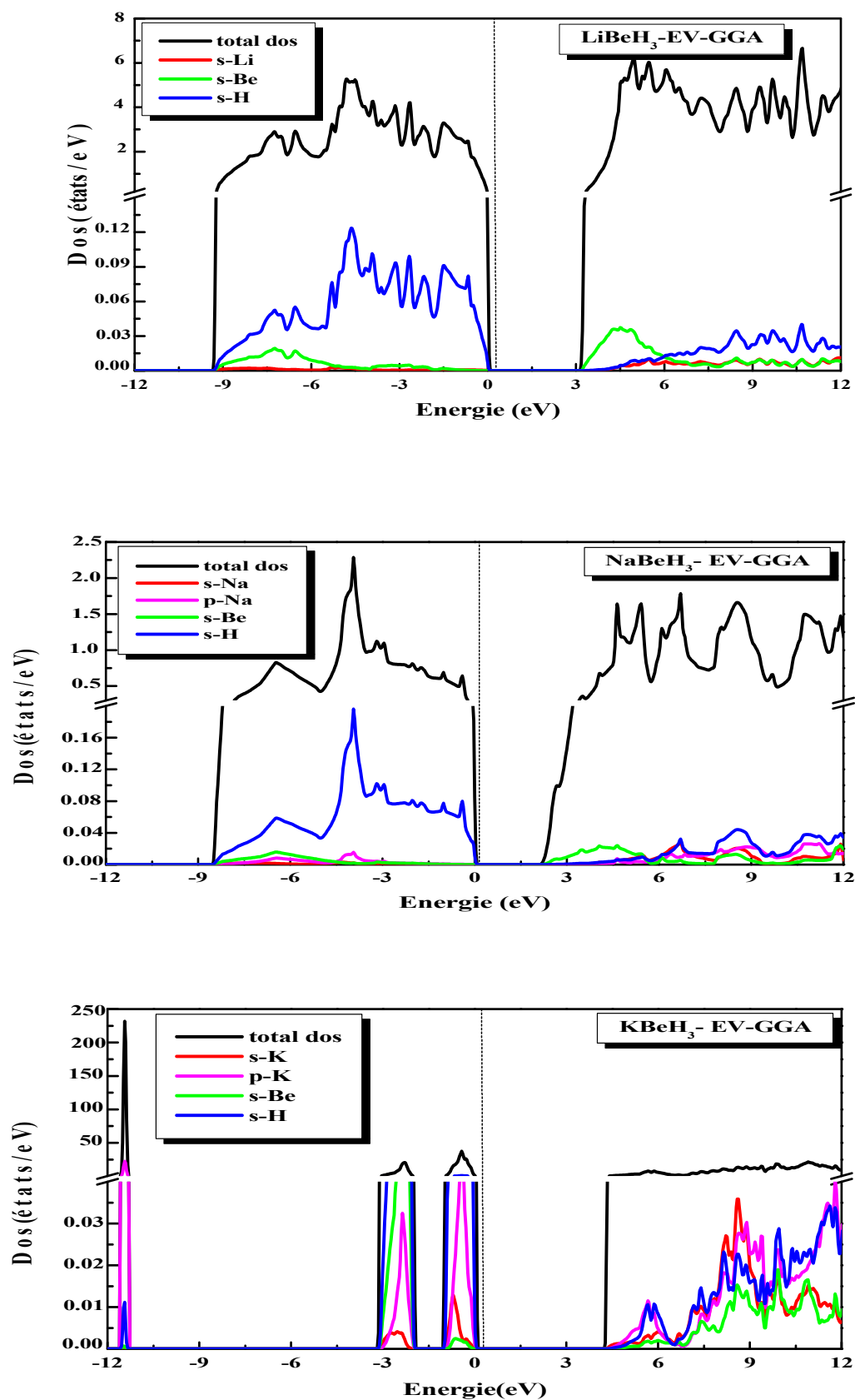


Figure IV.11: Densité d'états totale et partielle des composés $M\text{BeH}_3$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$ et K) en utilisant la EV-GGA.

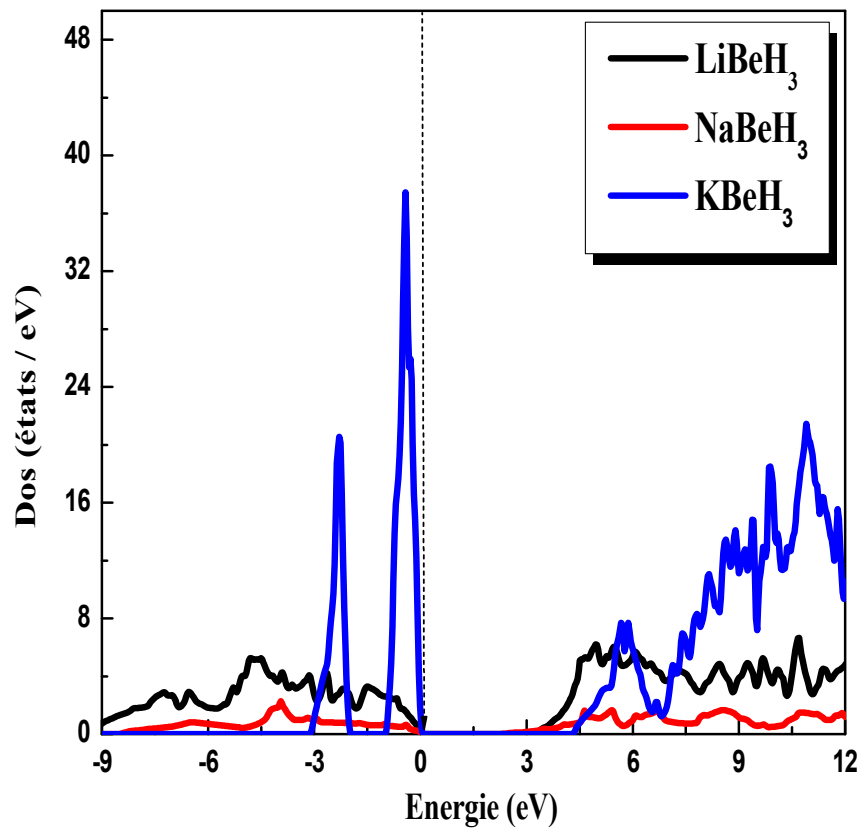


Figure IV.12: Densité d'états totale des composés $M\text{BeH}_3$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$ et K) en utilisant la $EV\text{-GGA}$.

IV.4.3. La densité de charges des hydrures $MBeH_3$ ($M = Li, Na$ et K):

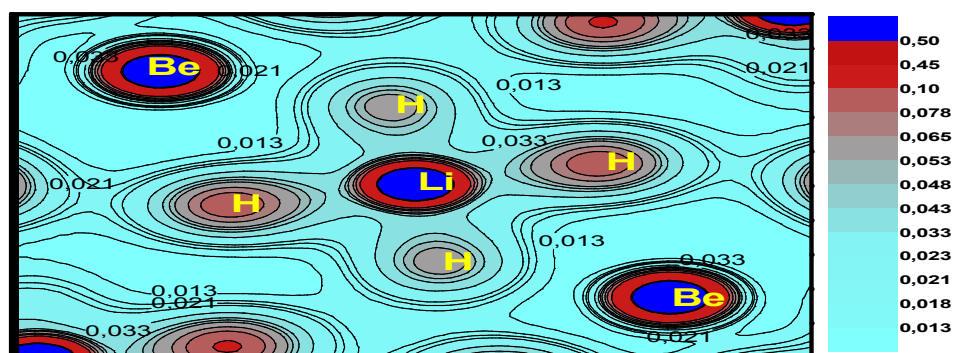
La densité de charge électronique est un outil pratique pour l'analyse et l'interprétation d'un nombre considérable de propriétés des matériaux. En particulier la distribution de la densité de charge associée à la bande de valence est un aspect important de la structure électronique puisqu'elle indique la nature des liaisons cristallines.

La connaissance de la structure atomique est d'un intérêt primordial pour une compréhension des propriétés physiques et chimiques des solides. En effet, il est bien évident que les propriétés d'une substance doivent être en relation non seulement avec la nature mais encore avec le mode d'assemblage des atomes qui la composent.

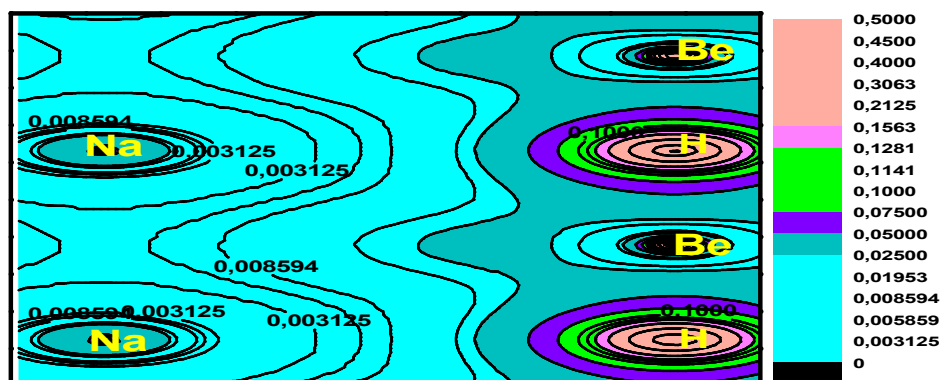
La première classification des liaisons d'atomes fait état de liaisons fortes ou liaisons primaires et des liaisons faibles ou liaisons secondaires. Dans les premières, l'abaissement d'énergie par rapport à l'état non lié est fort important, tandis que dans les secondes, il est beaucoup plus faible. Les liaisons ioniques, covalentes et métalliques sont des liaisons fortes, typiquement de l'ordre de quelques eV/at, tandis que les liaisons de type Van der Waals sont des liaisons faibles, typiquement de l'ordre de 0.1 eV/at [13,14].

Donc on peut dire que : la description de la densité de charge est une propriété importante dans le solide, puisqu'elle fournit une bonne description des propriétés chimiques. Le caractère ionique est relatif au transfert de charge entre les cations et les anions. La distribution de charge sur les plans atomique (100), (110) et (011) des hydrures $MBeH_3$ ($M = Li, Na$ et K) respectivement est présentée dans la Figure IV.13. Ces plans sont choisis parce qu'ils contiennent des ions des trois espèces Li (Na et K), Be et H . Ces trois plans nous permettent d'envisager la liaison entre les atomes.

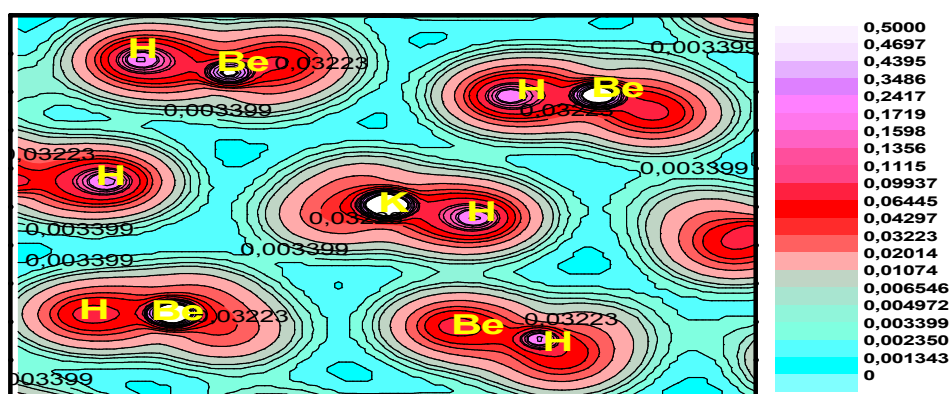
Pour $LiBeH_3$, d'après la distribution des charges, on voit que la liaison $Li-H$ semble liée de façon covalente. Les contours autour de la liaison $Be-H$ ombrés ce qui indique l'existence d'une liaison ionique. La liaison dans le système est décrite comme un mélange ionique et covalent. Pour $NaBeH_3$, la distribution de charge sphérique montre que la liaison entre $Na-H$ et $Be-H$ a principalement une nature ionique dans $NaBeH_3$ avec une petite covalence est présente entre Be et H . De l'autre côté, sur le plan (011) la distribution de charge sphérique indique un caractère covalent pour $KBeH_3$. Dans la liaison entre $K-H$ montre des caractéristiques ioniques, à cause de la grande différence d'électronégativité entre K (0,82) et H (2,2).



(a)



(b)



(c)

Figure. IV.13: La densité de charge de valence calculée par GGA (a);(100) pour LiBeH_3 , (b) ;(110) pour NaBeH_3 et (c);(011) pour KBeH_3 .

IV.5. Les propriétés optiques de l'hydrure MBeH₃ (M = Li, Na et K):

Dans la physique de l'état solide, il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière, tels que l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un puissant outil dans notre compréhension des propriétés électroniques des matériaux.

Les propriétés optiques de la matière peuvent être décrites par la fonction diélectrique complexe, $\varepsilon(\omega)$, qui représente la réponse d'un système à un champ électromagnétique externe. En effet, lors de l'interaction d'un matériau avec une onde, la réponse du matériau est gouvernée par sa fonction diélectrique complexe. La connaissance des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique permet de calculer différentes fonctions optiques telles que la réflectivité, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption et permet donc de prévoir le comportement de l'onde à l'intérieur du matériau.

En premier lieu, nous présenterons la fonction diélectrique dans le cadre de la mécanique quantique, ensuite nous déterminerons le lien existant entre la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique et l'indice complexe à travers les relations de Kramers - Kronig.

IV.5.1. la fonction diélectrique:

La fonction diélectrique des cristaux est déterminée surtout par les transitions entre les bandes de valence et les bandes de conduction, selon la théorie de perturbation [15], qui est exprimée par la relation suivante:

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} \int |\langle i|M|j \rangle|^2 f_i(1-f_i) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (\text{IV.8})$$

Où les $\langle i|M|j \rangle$ représentent les composantes de la matrice du moment dipolaire, i l'état initial et j l'état final, f_i est la fonction de distribution de Fermi du $i^{\text{ème}}$ état et E_i est l'énergie de l'électron du $i^{\text{ème}}$ état. Le produit $|\langle i|M|j \rangle|^2 f_i(1-f_i)$ est l'élément de matrice représentant la probabilité de transition entre les états i de la bande de valence et les états j de la bande de conduction. La conservation de l'énergie au cours des transitions est représentée par la fonction de Dirac $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$.

En effet, les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique sont données par la relation Kramers-Kronig [16].

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{IV.9})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{IV.10})$$

Où ω est la fréquence et P la partie principale de l'intégrale de Cauchy, définie par:

$$P = \lim_{a \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\omega-a} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \int_{\omega+a}^{+\infty} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (\text{IV.11})$$

IV.5.2. L'indice de réfraction:

Dans le cas d'un champ statique, ε est une grandeur réelle, mais dans le cas d'un champ dynamique c'est une fonction complexe qui peut être exprimée par la relation suivante [17-18]:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (\text{IV.12})$$

Une autre grandeur complexe liée à ε est utilisée pour décrire le milieu, c'est l'indice de réfraction complexe qui est égale à:

$$\begin{cases} \varepsilon = N^2 \\ N = n + ik \end{cases} \quad (\text{IV.13})$$

Où n est l'indice de réfraction et k est le coefficient d'extinction.

En utilisant les deux équations (IV.12) et (IV.13), il est possible de relier les parties réelle et imaginaire entre elles selon les formules suivantes:

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad (\text{IV.14})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk \quad (\text{IV.15})$$

et de la même façon on peut avoir les relations suivantes [17-18]:

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.16})$$

$$k(\omega) = \left\{ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.17})$$

Le coefficient d'absorption $I(\omega)$ obtenu directement à partir de la relation [19]:

$$I(\omega) = \sqrt{2} \omega \sqrt{-\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}} \quad (\text{IV.18})$$

IV.5.3. Le coefficient de réflexion:

Autre grandeur optique très intéressante qui peut être déduite de l'indice complexe, c'est le coefficient de réflexion R. Ce paramètre important caractérise la partie d'énergie réfléchie à l'interface du solide, il est défini par la relation suivante.

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 - k^2} \quad (\text{IV.19})$$

Où :

N : est l'indice de réfraction complexe.

n : est l'indice de réfraction.

k : est le coefficient d'extinction.

Pour $k = 0$, n est réel, le coefficient de réflexion devient:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (\text{IV. 20})$$

La mesure de la réflexion de la lumière fournit l'information la plus complète sur les systèmes électroniques [20].

Pour bien représenter les propriétés optiques, il est nécessaire d'utiliser un échantillonnage le plus fin possible de la zone de Brillouin. A cet effet, après le calcul de la structure électronique par auto-cohérence (« self consistent field », SCF), le calcul des valeurs propres E_i et des vecteurs propres correspondants $|\varphi_{ik}\rangle$ est effectué pour un très grand nombre de points k .

Nous allons maintenant détailler la méthode utilisée dans Wien2k pour le calcul de la fonction diélectrique en nous aidant de la Figure IV.14.

- La routine « optic » détermine pour chaque point k et pour chaque combinaison de bande occupée bande vide, les composantes de la matrice du moment dipolaire: $\langle \varphi_{fk} | e \cdot p | \varphi_{ik} \rangle$.

- Le calcul des composantes de ε_2 et l'intégration sur la zone de Brillouin sont passés par la routine « joint », pour une énergie de transition comprise entre 0 et 30 eV. Notons qu'il est possible de choisir les bandes pour lesquelles nous déterminons les transitions possibles. Après détermination du caractère orbitalaire de chaque bande, il est possible de séparer les différentes composantes du spectre de ε_2 . Ceci n'est valable que dans le cas où les caractères des bandes sont bien séparés.

- L'application de la formule de Kramers-Kronig pour le calcul des composantes de ε_1 est effectuée par la routine « kram ». C'est à ce niveau que l'on donne la valeur de « l'opérateur ciseau » Δc . Cette valeur est déterminée par la différence de gap optique mesuré et de gap optique calculé. Il est aussi possible d'ajouter un élargissement Lorentzien, qui rend compte de l'élargissement expérimental avec le logiciel Wien2k. On encadre les différentes routines du programme et à droite la formule utilisée.

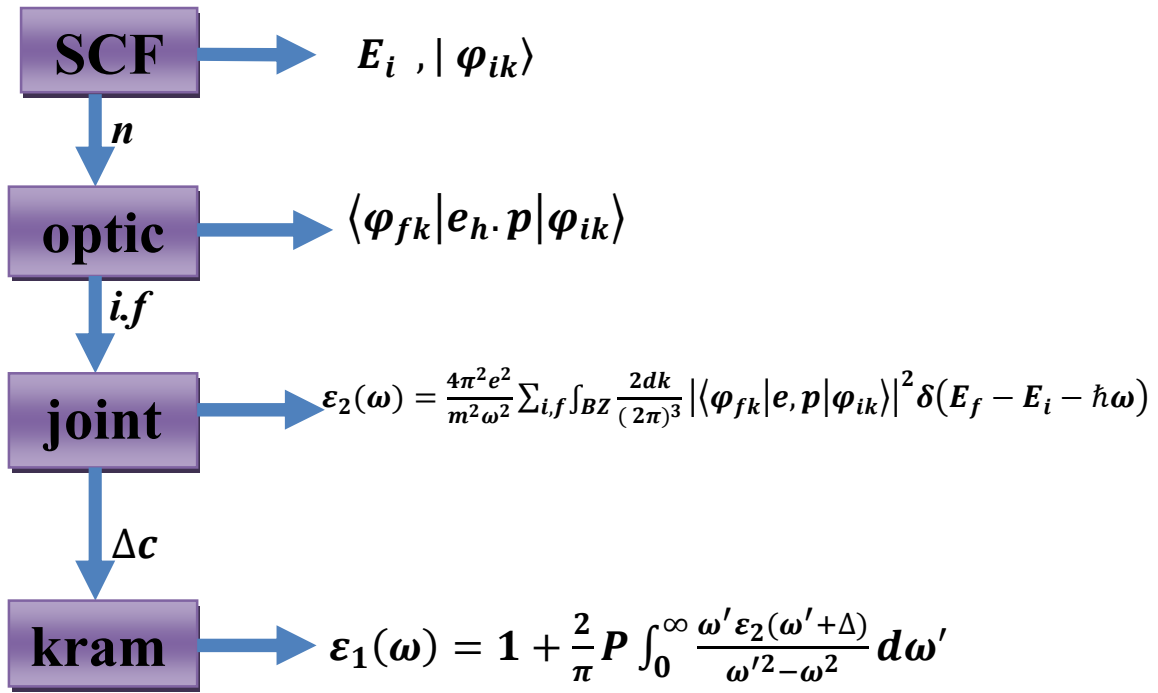


Figure IV.14: Schéma des différentes étapes de calcul de la fonction diélectrique complexe.

Pour décrire le comportement des hydrures $MBeH_3$ ($M = Li, Na$ et K) soumis à l'effet d'une excitation extérieure (lumière), nous avons calculé la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$. Pour caractériser toutes ces propriétés optiques, il suffit de calculer la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique.

Afin de déceler toutes les transitions optiques possibles, nous avons augmenté le nombre de points spéciaux dans la première zone de Brillouin. En utilisant le paramètre du réseau optimisé, les calculs ont été effectués en utilisant plusieurs des approximation (GGA, LDA, EV-GGA et mBJ) dans une gamme d'énergie allant de 0 à 30 eV pour $\varepsilon_1, \varepsilon_2, n, k, I, R$.

La variation de la partie réelle ε_1 et imaginaire ε_2 de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés $MBeH_3$ ($M=Li, Na$ et K) est représentée sur les Figures IV.15-IV.17.

On note que ces spectres optiques représentés dans ces figures sont similaires avec des petites différences (la position et la hauteur des pics) pour différents approximations.

Les spectres optiques $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ des deux composés $LiBeH_3$ et $KBeH_3$ montrent une considérable anisotropie entre les trois composantes des fonctions diélectriques $\varepsilon_2^{xx}(\omega), \varepsilon_2^{yy}(\omega)$ et $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$, pour la structure monoclinique $KBeH_3$, l'amplitude du composant $\varepsilon_2^{xy}(\omega)$ a été considérée comme négligeable par rapport à l'amplitude des éléments diagonaux.

La phase NaBeH_3 est isotrope; en conséquence, une seule composante de la fonction diélectrique doit être examinée.

❖ Pour LiBeH_3

Le spectre de la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ s'annule en deux points qui correspondent aux valeurs d'énergie 7.12 eV (7.9 eV), 17.29 eV (17.98 eV) pour les deux approximations EV-GGA (mBJ) respectivement. Le passage à zéro de spectre signifie l'inexistence de la diffusion. La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ atteint une valeur maximale à 5.21 eV, 5.96 eV pour les approximations EV-GGA et mBJ respectivement (voir la Figure IV.15).

Notre analyse de $\varepsilon_2(\omega)$ montre que leurs seuils d'absorption (premier point critique) de la fonction diélectrique se produisent à l'énergie 3.02 eV et 4.26 eV pour les approximations EV-GGA et mBJ respectivement. Ces points représentent le fractionnement $U_v - \Gamma_c$ qui donne le seuil des transitions indirecte optique entre le plus haut de la bande de valence vers l'état le plus faible de la bande de conduction Ceci est connu sous le nom de seuil d'absorption fondamentale. Nous constatons que Le maximum de l'absorption pour ce composé est situé entre 6-7 eV pour les deux approximations (voir la Figure IV.15). Les composantes $\varepsilon_2^{xx}(\omega)$, $\varepsilon_2^{yy}(\omega)$ et $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$ de la fonction diélectrique calculées se révèlent presque identiques dans toute la gamme d'énergie. En conséquence LiBeH_3 peut être considéré comme un matériau presque isotrope.

❖ Pour NaBeH_3

La partie réelle de la fonction diélectrique est négative entre [6-8eV] et [9-16eV], ce qui signifie que ce l'hydrure a une réflexion totale dans ces zones où il y a un couplage du plasmon avec les photons et formation d'une quasi-particule appelé polariton. La structure NaBeH_3 a un pic d'intensité élevé entre 3.5 et 5.5 eV pour les différentes approximations qui reflète l'isotropie de la structure cristalline de composé dans la phase cubique. Le pic principal est suivi par une structure oscillante autour de zéro puis le spectre devient négatif, un minimum suivi par une lente progression vers zéro aux environs de 8 eV (voir la Figure IV.16).

La variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique ε_2 en fonction de l'énergie est illustrée sur la Figure IV.16. Nous constatons que l'absorption commence aux énergies 3.33 eV et 3.66 eV pour les approximations EV-GGA et mBJ respectivement.

Comme on peut le constater, le spectre de la fonction diélectrique imaginaire pour cette composé est contient un seul pic qui correspond à la valeur d'énergie entre [4.55-7] eV.

❖ Pour KBeH_3

La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ atteint une valeur maximale à 7.47 eV et 8.97 eV le long de l'axe y pour les approximations EV-GGA et mBJ respectivement. (voir la Figure IV.17).

La variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique ε_2 en fonction de l'énergie est illustrée sur la Figure IV.17. Nous pouvons noter que l'absorption commence aux énergies 4.96 eV et 6.37 eV pour les approximations EV-GGA et mBJ. Une légère anisotropie est observée entre les composantes de ε_2 , en particulier dans la région des pics principaux.

Le pic principal qui reflète le maximum d'absorption, est situé entre [6-10.5] pour les différentes approximations. On peut également observer dans ces spectres l'existence d'un pic situé à l'énergie entre [22-24] eV.

La constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ est obtenue comme la limite de la partie réelle de la fonction diélectrique près des fréquences nulles. Le Tableau IV.6 contient les valeurs statiques de la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(0)$. Ces résultats calculés ne peuvent pas être comparés avec les mesures expérimentales et théoriques car ces derniers ne sont pas disponibles jusqu'à présent. Notez dans le Tableau (IV.6) à titre d'exemple que le NaBeH_3 avec son gap énergétique plus petit que KBeH_3 a des valeurs les plus élevées du constant diélectrique statique et de l'indice de réfraction statique.

Il est à noter que la valeur statique de la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(0)$ (pour une fréquence nulle) diminue avec le changement de l'atome Li à N à K.

LiBeH_3 et NaBeH_3 montrent une plus grande constante à haute fréquence diélectrique que celle de KBeH_3 en utilisant des approximations différentes. Ce fait est expliqué par le modèle

de Penn $\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g}\right)^2$ [21], le gap d'énergie de KBeH_3 est plus grande que celui des composés LiBeH_3 et NaBeH_3 . Par conséquent, un gap petit produit une grande valeur de $\varepsilon_1(0)$. On peut déterminer dans ce cas le gap E_g à partir de cette expression en utilisant les valeurs de $\varepsilon_1(0)$ et l'énergie de plasma $\hbar\omega_p$ [21].

Tableau IV.6 : Valeurs statiques de la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$

Les composés	$\epsilon_1(0)$				
		GGA	LDA	EVGGA	mBJ
LiBeH₃	ϵ_{1xx}	5.84	6.26	4.33	3.76
	ϵ_{1yy}	5.86	6.73	4.33	3.75
	ϵ_{1zz}	5.77	6.25	4.29	3.73
NaBeH₃	ϵ_{1xx}	5.26	5.73	3.95	3.89
KBeH₃	ϵ_{1xx}	2.38	2.58	1.15	1.82
	ϵ_{1yy}	2.39	2.60	1.15	1.84
	ϵ_{1zz}	2.38	2.59	1.15	1.82

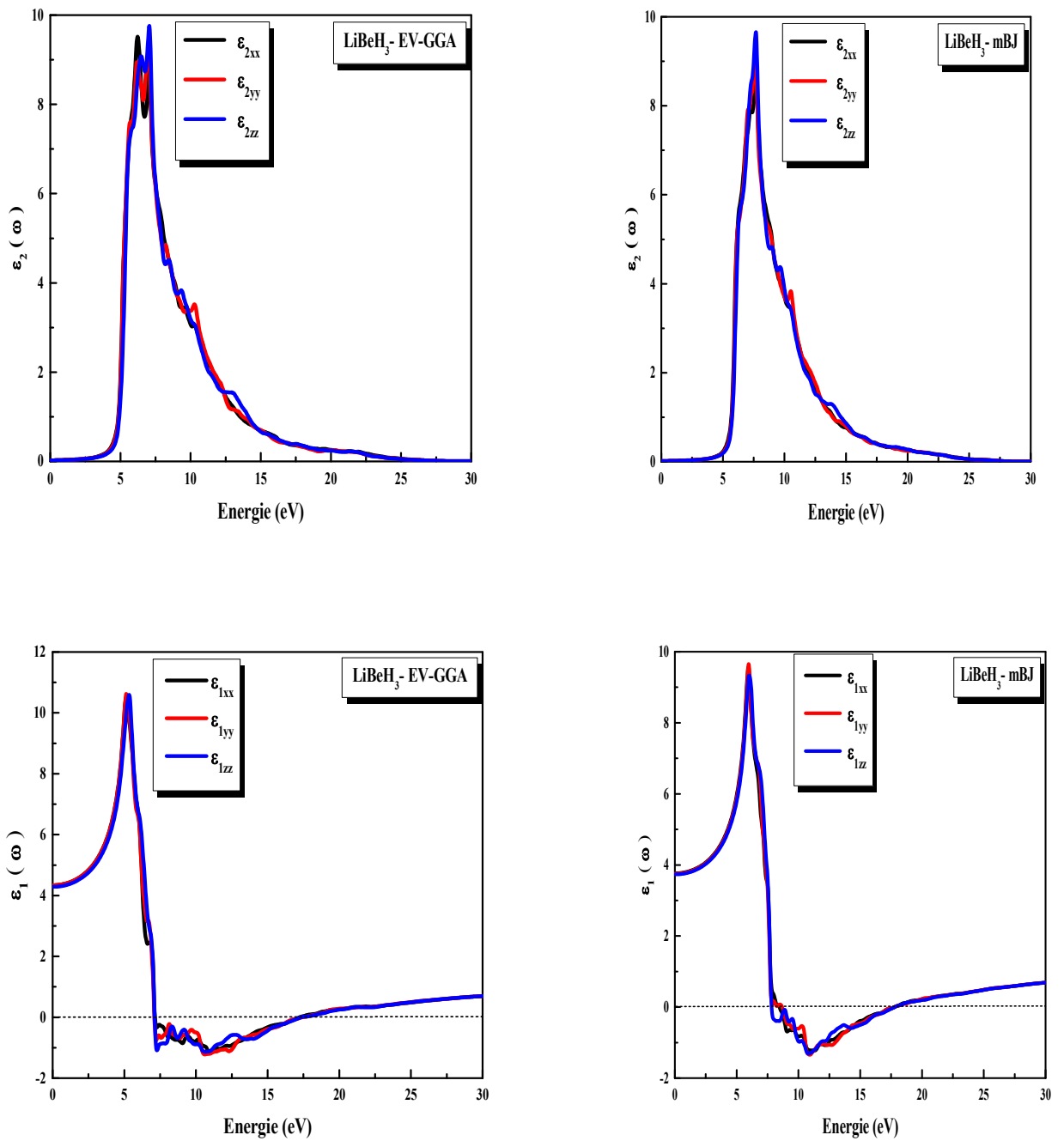


Figure IV.15 : Variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé LiBeH_3 calculée par les approximations EV-GGA et mBJ.

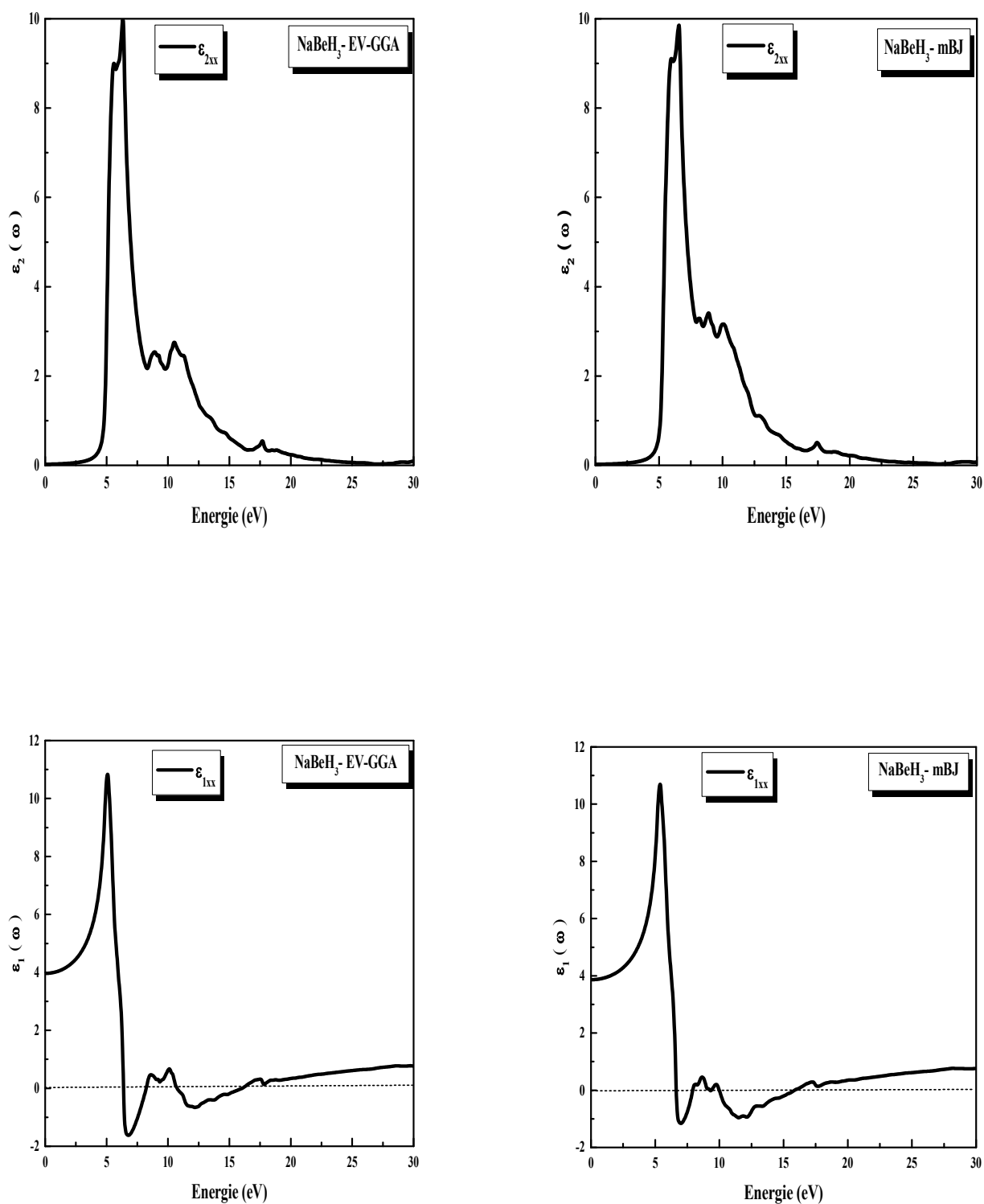


Figure IV.16 : Variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé NaBeH₃ calculée par les approximations EV-GGA et mBJ.

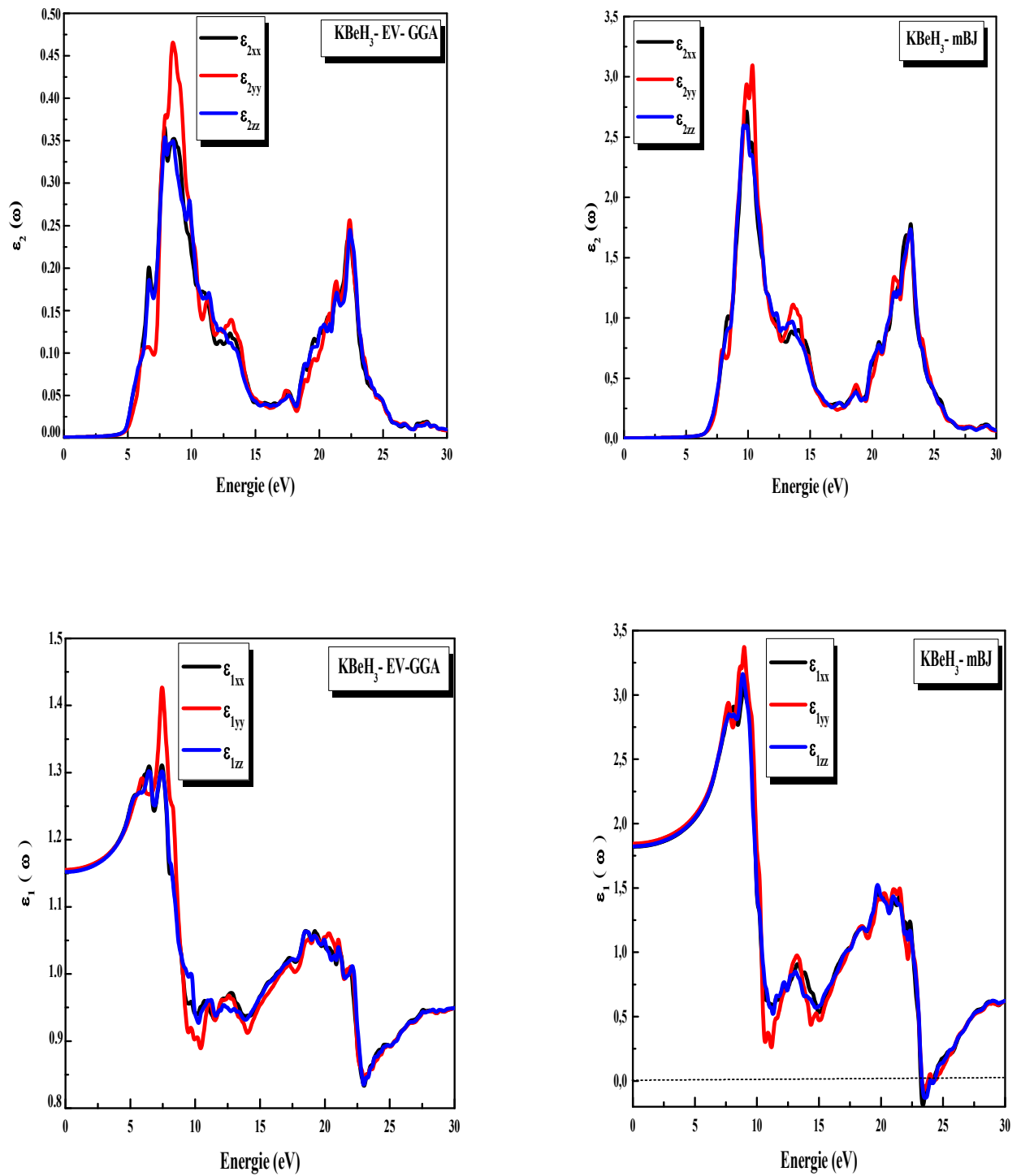


Figure IV.17 : Variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé $KBeH_3$ calculée par les approximations EV-GGA et mBJ.

L'indice de réfraction qui décrit le comportement d'une onde électromagnétique dans un milieu a été calculé. Sur les Figures (IV.18-IV.20) sont représentés l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ en fonction de l'énergie. Les spectres de l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction des composés $MBeH_3$ ($M=Li, Na$ et K) pour différentes approximations sont très similaires.

❖ Pour $LiBeH_3$

On voit clairement, que l'indice de réfraction prend les valeurs maximales aux énergies (5.16, 5.06, 5.36) et (6.17, 6.02, 6.17) eV pour n_{xx}, n_{yy}, n_{zz} dans les approximations EV-GGA et mBJ respectivement. Et que l'indice de réfraction devient très faible à partir d'une énergie égale à 10 eV (voir la Figure IV. 18).

Le coefficient d'extinction a été calculé à l'aide d'équation (IV.17). Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure IV.18. Le coefficient d'extinction k caractérise l'absorption de la lumière. La valeur maximale du coefficient d'extinction observée sur les spectres qui correspond aux énergies entre [6-8eV].

❖ Pour $NaBeH_3$

La variation de l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction en fonction de l'énergie est illustrée sur la Figure IV.19.

L'indice $n(\omega)$ augmente avec l'augmentation de l'énergie des photons jusqu'à atteindre sa valeur maximale d'environ 3.35 et 3.32 dans les approximations EV-GGA, mBJ respectivement. Puis diminue à la valeur minimale d'environ 1.23, 1.35, 1.01, 1.24. Les courbes de variation du coefficient d'extinction $k(\omega)$ présentent un seul pic dont le plus intense est situé entre [5.5-7.5eV] dans les différents approximations. Ces énergies coïncident avec les valeurs d'énergie qui annulent le spectre de la partie réelle de la fonction diélectrique.

❖ Pour $KBeH_3$

Nos calculs des indices de réfraction et les coefficients d'extinction par rapport à l'énergie des photons sont montrés dans la Figure IV.20. Il a une valeur maximale aux énergies 7.47, 8.97 le long de l'axe y pour les approximations EV-GGA et mBJ respectivement. Les courbes de variation du coefficient d'extinction $k(\omega)$ présentent deux pics dont le plus intense est situé entre [7.80-10.30 eV] pour les différents approximations .

Nous avons calculé également les valeurs statiques de l'indice de réfraction $n(\omega=0)$ pour les trois matériaux et sont reportées dans le Tableau IV.7

Ces résultats calculés ne peuvent pas être comparés avec les mesures expérimentales et théoriques car ces derniers ne sont pas disponibles jusqu'à présent. Il faut noter que les valeurs

statiques $n(0)$ concordent bien avec la vérification de la relation suivante: $n(0) = \varepsilon(0)^{\frac{1}{2}}$. L'indice de réfraction diminue avec le remplacement de l'atome Li par l'atome Na et par l'atome K quelque soit l'approximation utilisée.

Tableau IV.7 : Valeurs statiques de l'indice de réfraction $n(0)$

Les composés	$n(0)$				
		GGA	LDA	EV-GGA	mBJ
LiBeH₃	n_{xx}	2.41	2.50	2.08	1.94
	n_{yy}	2.42	2.60	2.08	1.94
	n_{zz}	2.40	2.49	2.06	1.93
NaBeH₃	n_{xx}	2.28	2.40	2.00	1.97
KBeH₃	n_{xx}	1.54	1.60	1.07	1.35
	n_{yy}	1.54	1.61	1.07	1.35
	n_{zz}	1.54	1.60	1.07	1.35

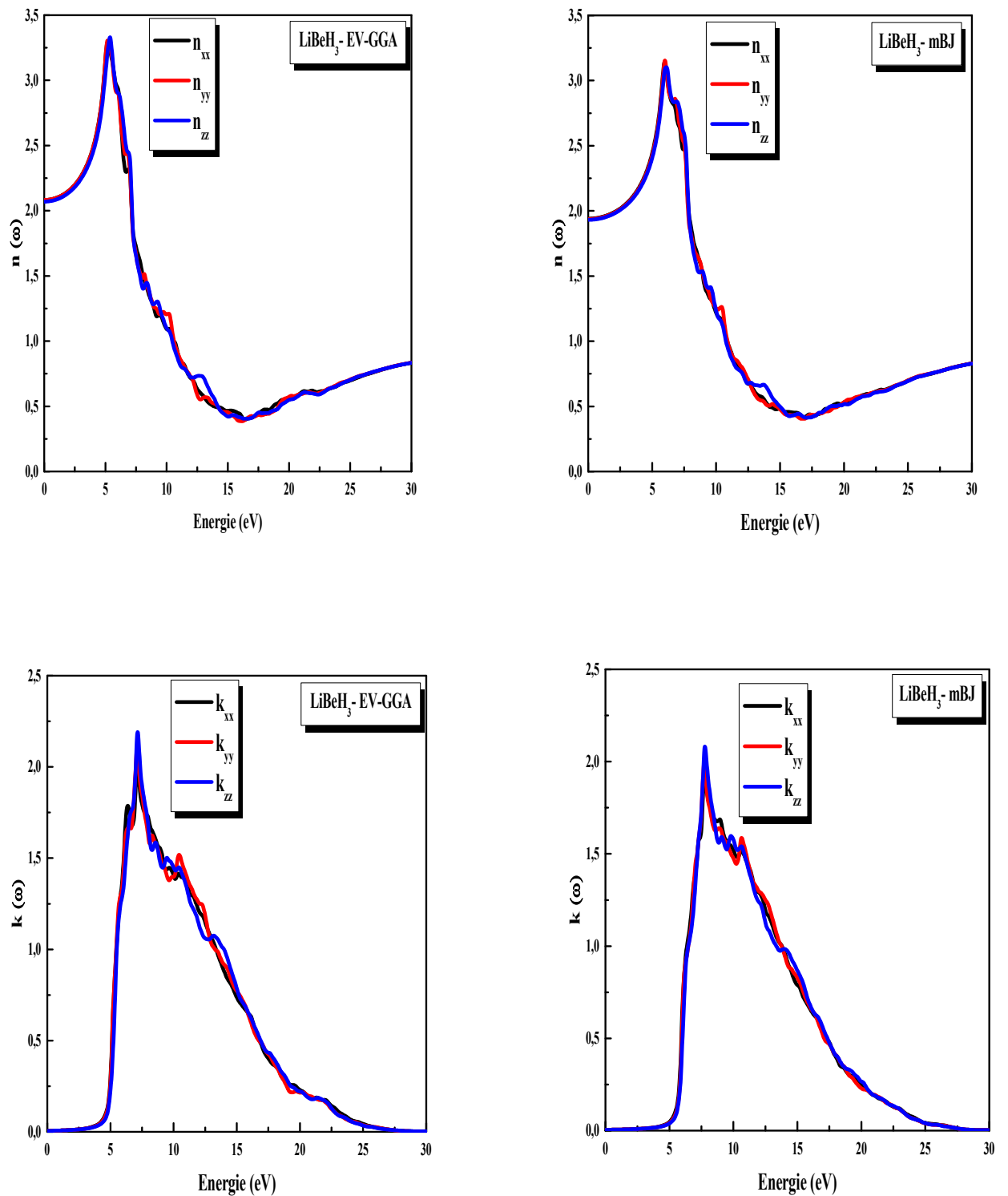


Figure IV.18: Variation de l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour le composé LiBeH_3 calculée par les approximations EV-GGA et mBJ.

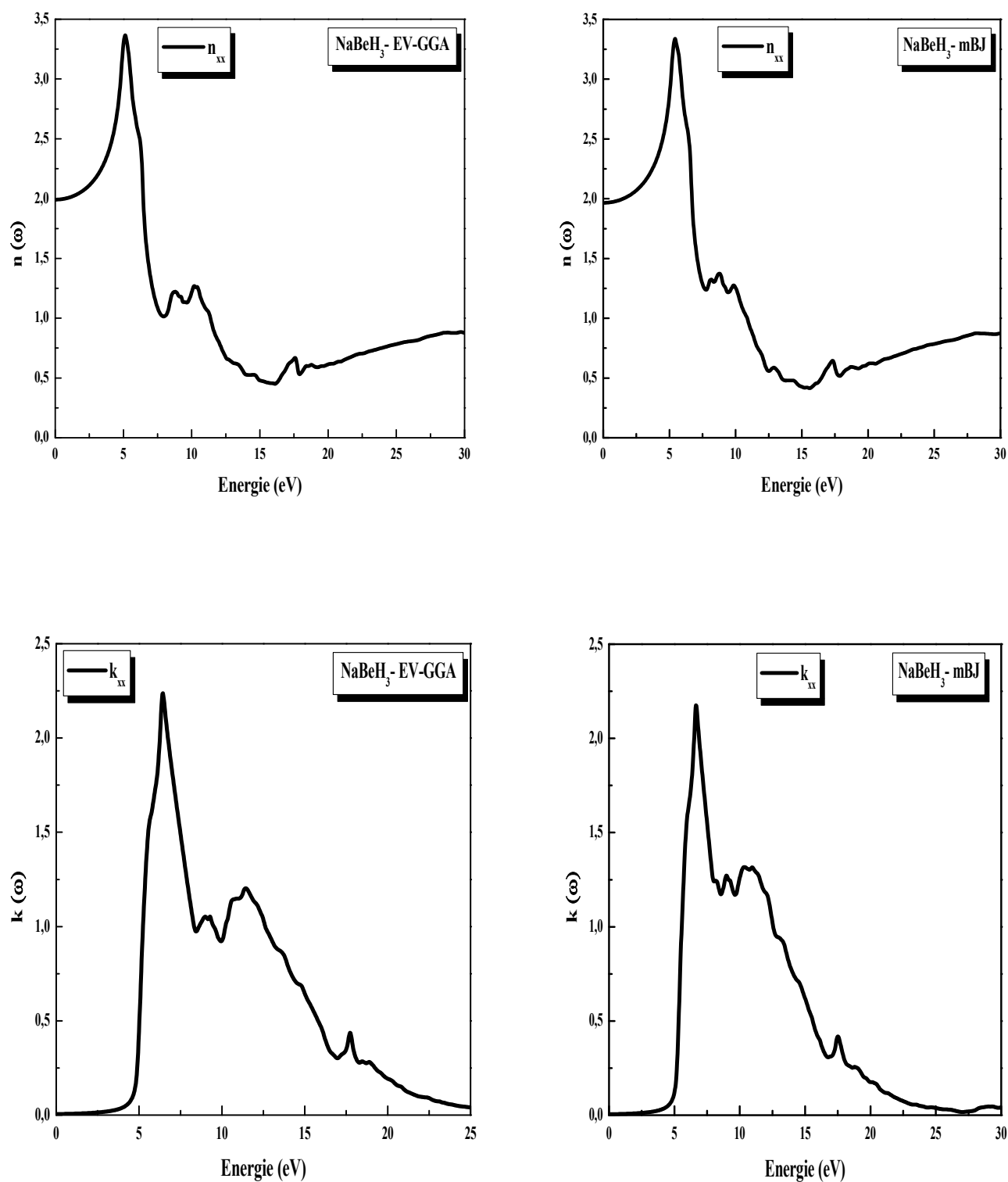


Figure IV.19 : Variation de l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour le composé NaBeH_3 calculée par les approximations EV-GGA et mBJ.

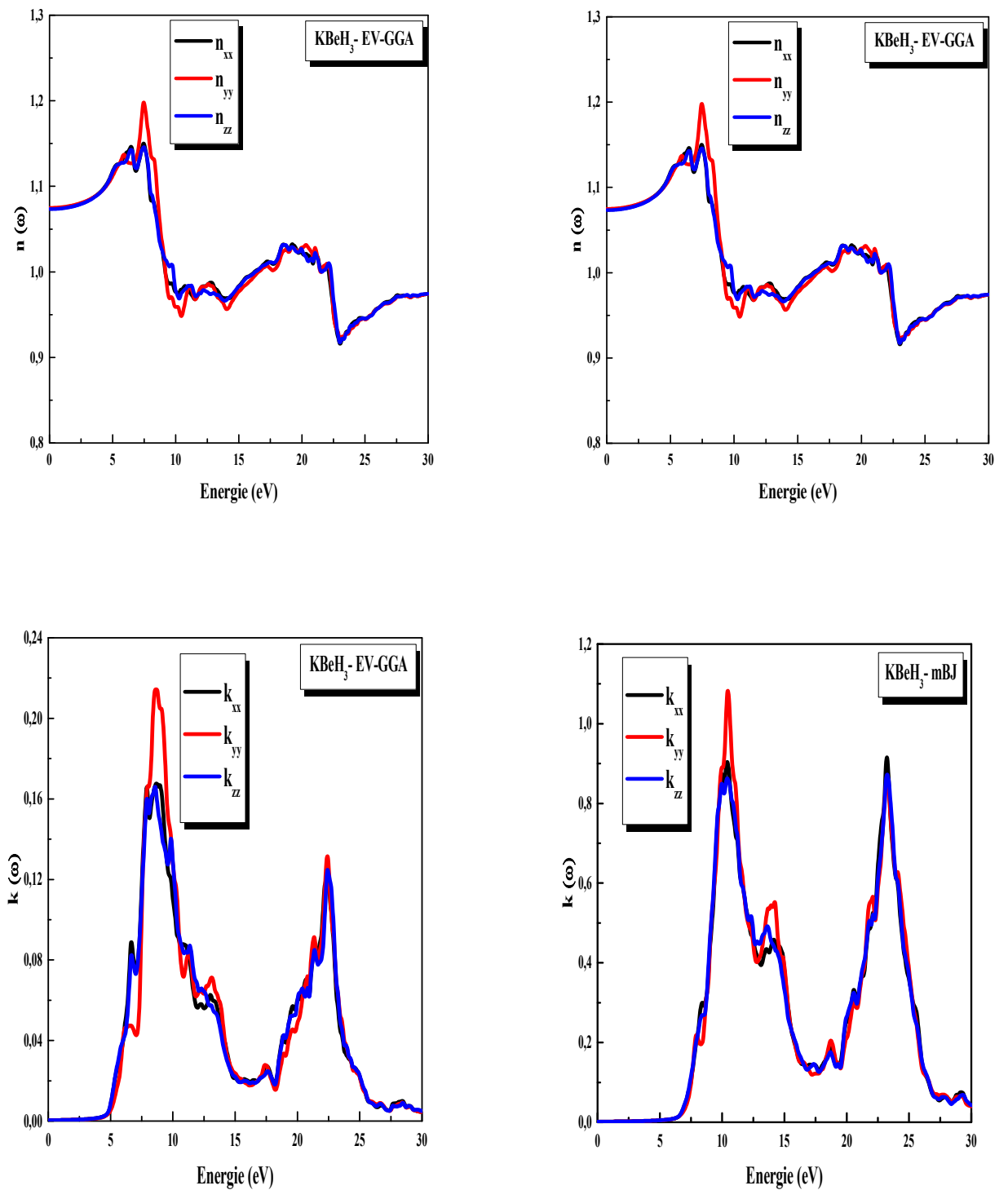


Figure IV.20 : Variation de l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour le composé $KBeH_3$ calculée par les approximations EV-GGA et mBJ.

En utilisant les parties imaginaires et réelles obtenues de la fonction diélectrique dépendante de fréquence on peut estimer d'autres propriétés optiques telles que le coefficient d'absorption $I(\omega)$ et les spectres de réflectivité $R(\omega)$.

Les spectres de réflectivité pour les hydrures LiBeH_3 et NaBeH_3 sont représentés sur la Figure IV.21. Ces matériaux sont réfléchissants dans la gamme d'énergie 0-20 eV. A partir de cette énergie, on remarque que la réflectivité devient presque nulle. Les valeurs maximales de la réflectivité obtenues pour les composés LiBeH_3 , NaBeH_3 sont approximativement égales à (42% et 39%), (42% et 41%) respectivement, pour les approximations, EV-GGA et mBJ. Ces matériaux sont moins réfléchissants aux basses énergies, par contre ils sont plus réfléchissants dans la région de l'ultra violet. Notre analyse des spectres de réflectivité de composé KBeH_3 présenté par la Figure (IV.21), montre que la réflectivité devient presque nulle le long des axes x, y, z et 100 % pour xy.

La variation du coefficient d'absorption $I(\omega)$ en fonction de l'énergie est représentée par la Figure IV.22. On peut remarquer qu'il n'y a pas d'absorption dans la région de faible énergie pour les trois composées.

Pour LiBeH_3 , La limite d'absorption commence à environ (4.21eV, 5.01eV) pour les approximations EV-GGA, mBJ respectivement. Ce qui correspond à l'écart de la bande d'énergie interdite $U^{(valence)} \rightarrow \Gamma^{(conduction)}$. Le seuil d'absorption de NaBeH_3 et KBeH_3 commence à partir d'environ 3.86, 4.91 eV (EV-GGA) et 4.26, 6.72 eV (mBJ) respectivement. On s'aperçoit qu'au delà du seuil d'absorption, le coefficient d'absorption augmente avec l'augmentation de l'énergie, atteignant des valeurs maximales dans la gamme d'énergie de 5.0 eV à 20 eV pour LiBeH_3 et NaBeH_3 et de 18 à 24 eV pour KBeH_3 . IL est clair que les hydrures étudiés ont la meilleure absorption dans l'ultraviolet, ce qui signifie que ces matériaux ne sont pas transparents. Le coefficient d'absorption diminue dans la région de haute énergie où l'absorption est très faible pour l'énergie des photons supérieure à 27 eV.

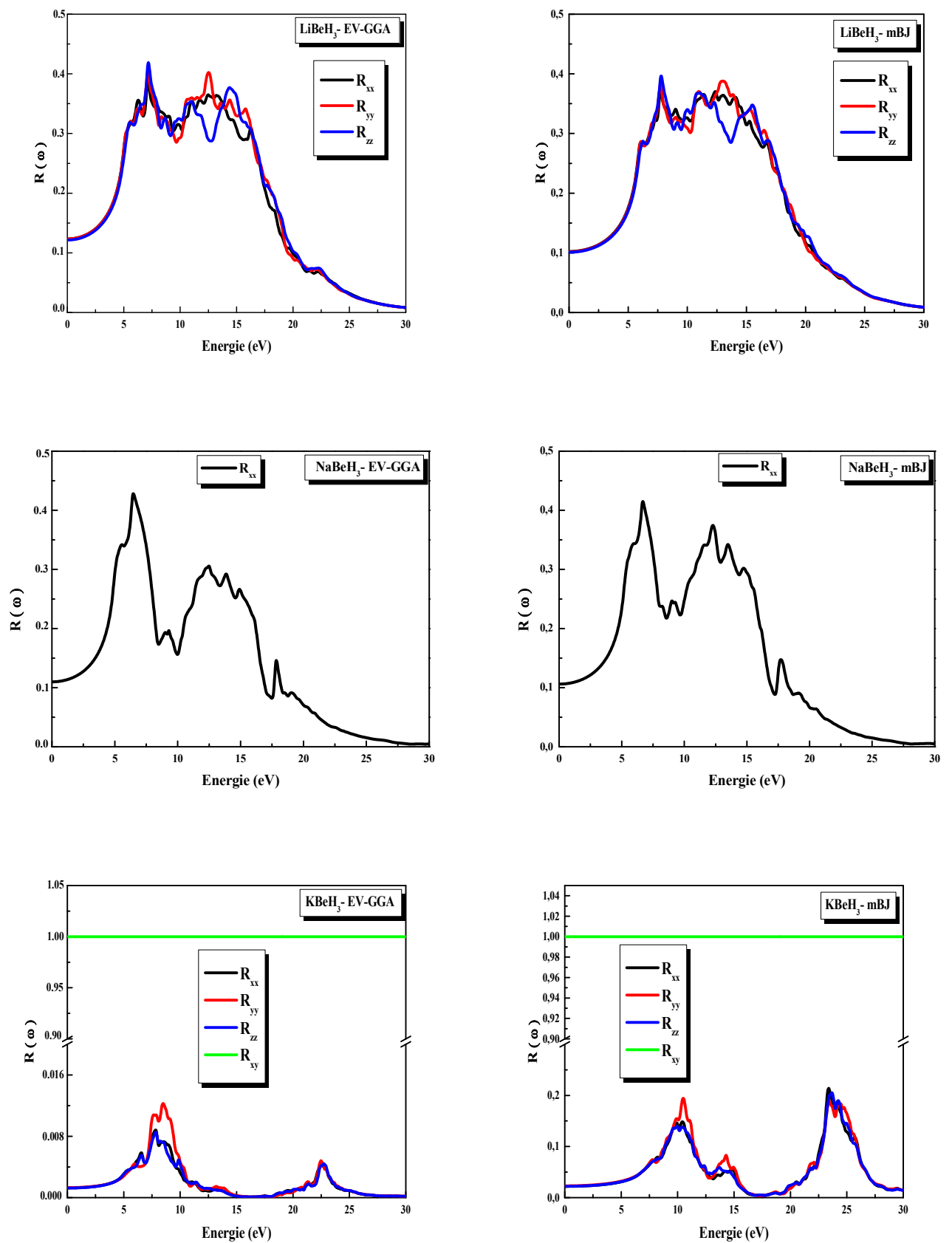


Figure IV.21: Spectres de réflectivité du composé $M\text{BeH}_3$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$ et K) calculée par les approximations EV-GGA et mBJ.

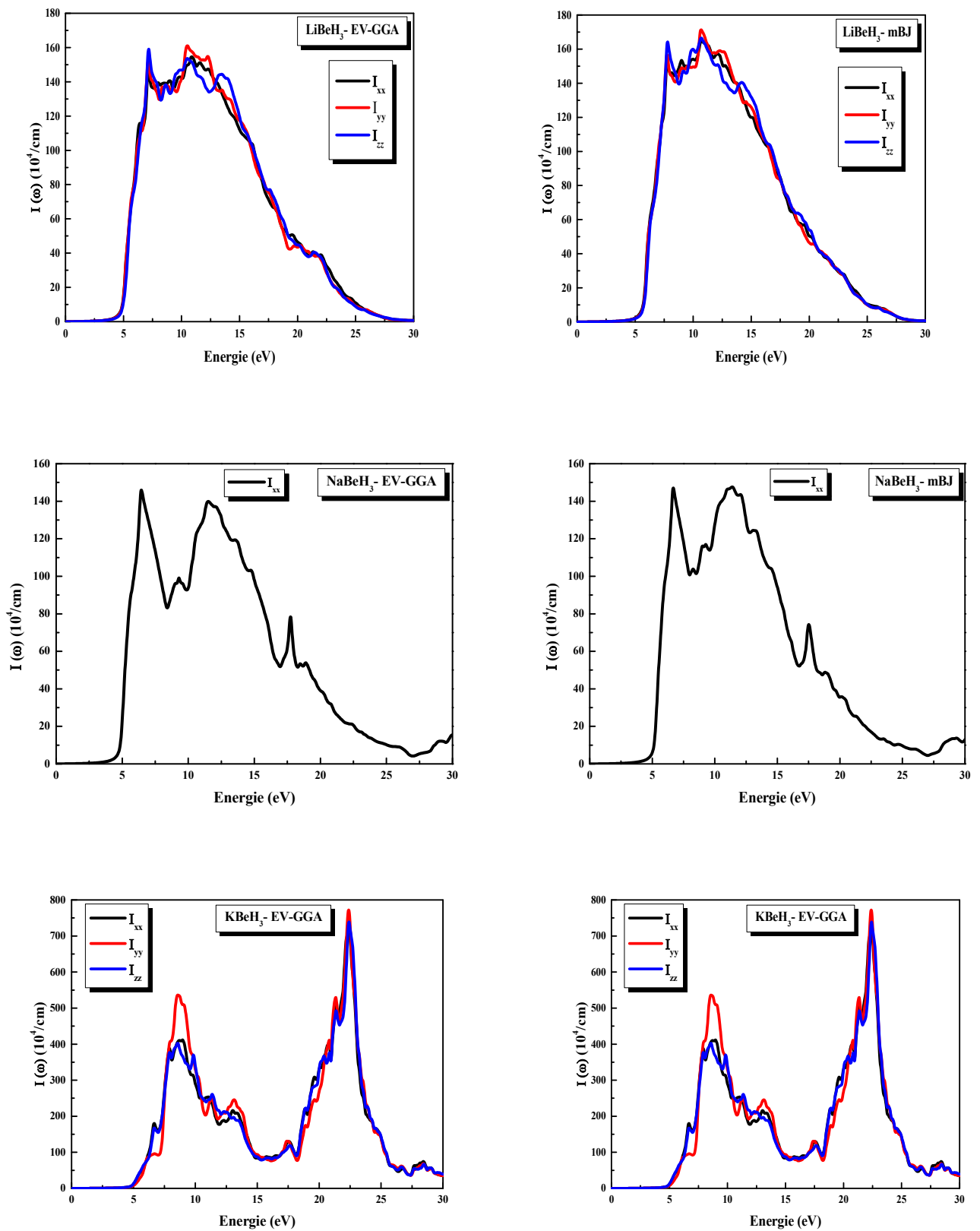


Figure IV.22 : Spectres d'absorption optique du composé MBeH_3 ($M=\text{Li}, \text{Na}$ et K) calculée par les approximations EV-GGA et mBJ.

IV.6. Les propriétés mécaniques de l'hydrure $MBeH_3$ (M=Li, Na et K):

IV.6.1. Introduction:

Les propriétés élastiques des matériaux solides ont une signification considérable en science et en technologie. Leur mesure apporte des informations concernant les forces liant les atomes ou les ions constituant un solide, les informations qui sont fondamentales pour l'interprétation et la compréhension de la nature des liaisons chimiques dans l'état solide. Parce que les propriétés élastiques décrivent le comportement mécanique des matériaux, leur étude est également importante pour le domaine de l'ingénierie [22]. La connaissance des propriétés élastiques joue un rôle important en fournissant des informations précieuses sur la stabilité structurale et les propriétés mécaniques d'un matériau. Sa stabilité élastique est représentée non seulement par son module de compressibilité B mais également par ses constantes élastiques C_{ij} ; quantités microscopiques reliant les contraintes aux déformations dans un solide homogène [20].

L'élasticité est une propriété générale des matériaux solides qu'est fut énoncée par Hooke en 1660: la déformation est proportionnelle à l'effort appliqué, la proportionnalité qu'existe entre l'effet (la déformation) et la cause (la contrainte). Cette proportionnalité comporte que l'effet disparaît si la cause cesse: physiquement, si on décharge, le corps reprend exactement sa forme et ses dimensions d'origine. Dans les matériaux cristallins, la déformation est associée à de légères variations des distances interatomiques, mais elles entraînent des variations considérables de l'énergie de cohésion.

Les propriétés élastiques sont fortement corrélées au type de liaisons entre les atomes car elles déterminent l'énergie de cohésion de la matière, la force nécessaire pour écarter les atomes les uns des autres. En fait, deux facteurs ont un effet particulièrement important sur le comportement élastique des cristaux : les forces qui retiennent les atomes les uns aux autres (liaisons interatomiques), elles agissent comme de petits ressorts qui lient un atome à ces voisins, et la façon dont les atomes sont empilés (l'empilement atomiques); ce dernier détermine le nombre de petits ressorts par unité de surface et l'angle selon lequel on les étirées [23]. Les valeurs des modules d'élasticité décrivent la nature de la liaison entre les atomes dans les cristaux.

IV.6.2. Rappels sur l'élasticité:

IV.6.2.1. Le tenseur de déformation:

Pour étudier la déformation d'un élément de volume infinitésimal du solide sous l'effet d'une contrainte, choisissons comme axes de coordonnées les trois axes orthogonaux $\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$ à

l'origine O [24]. Déterminons la position du point A(x, y, z) avant la déformation par le vecteur $\vec{r} = x\vec{x} + y\vec{y} + z\vec{z}$ et après la déformation, le point A(x, y, z) se déplacera en position A'(x', y', z') déterminé par le vecteur $\vec{r}' = x'\vec{x} + y'\vec{y} + z'\vec{z}$. Appelons $\overrightarrow{AA'} = \vec{r}' - \vec{r} = \vec{U}(u, v, w)$ vecteur de déplacement de composantes cartésiennes qui s'écrit sous la forme:

$$\vec{U} = (x' - x)\vec{x} + (y' - y)\vec{y} + (z' - z)\vec{z} \quad (\text{IV.21})$$

Déterminons la déformation des segments Δx , Δy , Δz dans la direction \vec{x} elle vaut $\frac{\Delta u}{\Delta x}$ ou $\frac{\partial u}{\partial x}$ à la limite $\Delta x \rightarrow 0$, de même dans la direction \vec{y} on a $\frac{\Delta v}{\Delta y}$ et $\frac{\partial v}{\partial y}$ à la limite $\Delta y \rightarrow 0$, dans la direction \vec{z} on a $\frac{\Delta w}{\Delta z}$ et $\frac{\partial w}{\partial z}$ à la limite $\Delta z \rightarrow 0$, les composantes u, v, w étant des fonctions linéaires des coordonnées, on a:

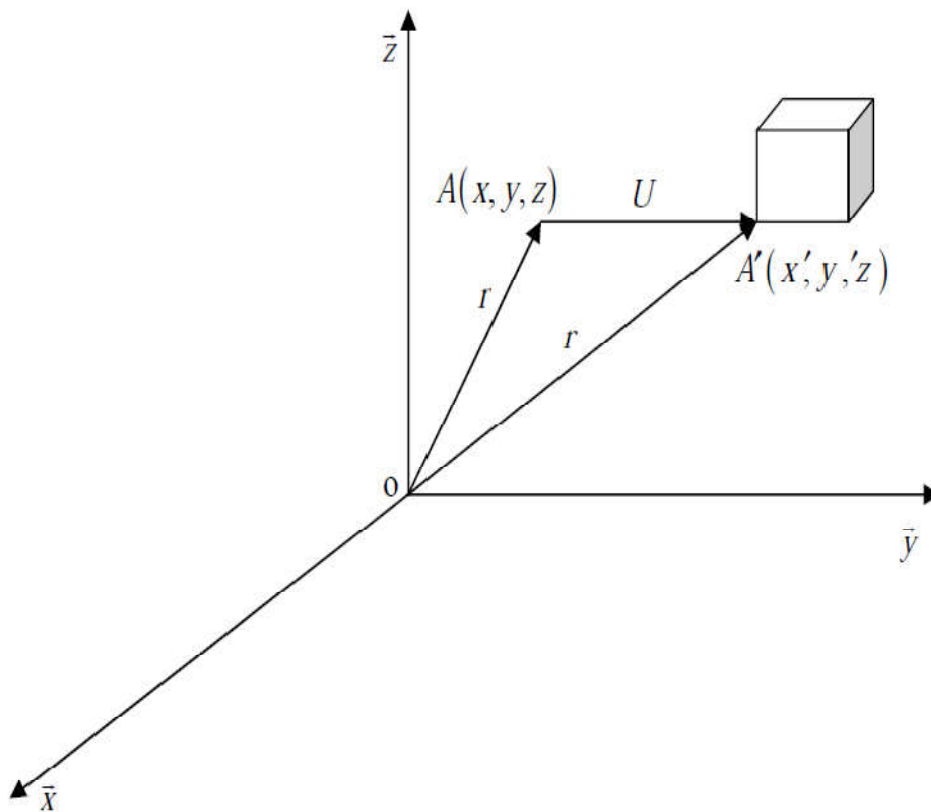


Figure IV.23: Axes de coordonnées pour la description d'un état déformé élastique.

$$\Delta u = \frac{\partial u}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial u}{\partial y} \Delta y + \frac{\partial u}{\partial z} \Delta z = e_{11} \Delta x + e_{12} \Delta y + e_{13} \Delta z \quad (\text{IV.22})$$

$$\Delta v = \frac{\partial v}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial v}{\partial y} \Delta y + \frac{\partial v}{\partial z} \Delta z = e_{21} \Delta x + e_{22} \Delta y + e_{23} \Delta z \quad (\text{IV.23})$$

$$\Delta w = \frac{\partial w}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial w}{\partial y} \Delta y + \frac{\partial w}{\partial z} \Delta z = e_{31} \Delta x + e_{32} \Delta y + e_{33} \Delta z \quad (\text{IV.24})$$

Les neuf composantes de la déformation e_{ij} forment un tenseur de déformation d'ordre deux, ces composantes sont définies en fonction des dérivées partielles, considérons un cas particulier $\Delta y = \Delta z = 0$ donc

$$\Delta u = \frac{\partial u}{\partial x} \Delta x = e_{11} \Delta x, \quad e_{11} = \frac{\partial u}{\partial x} \quad (\text{IV.25})$$

$$\Delta v = \frac{\partial v}{\partial x} \Delta x = e_{21} \Delta x, \quad e_{21} = \frac{\partial v}{\partial x} \quad (\text{IV.26})$$

$$\Delta w = \frac{\partial w}{\partial x} \Delta x = e_{31} \Delta x, \quad e_{31} = \frac{\partial w}{\partial x} \quad (\text{IV.27})$$

De la même façon on trouve (avec $\Delta x = 0, \Delta z = 0$) :

$$e_{22} = \frac{\Delta v}{\Delta y} = \frac{\partial v}{\partial y} \quad e_{11} = \frac{\Delta w}{\Delta z} = \frac{\partial w}{\partial z} \quad (\text{IV.28})$$

Les autres composantes sont définis tel que:

$$\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial y} = \frac{1}{2} (e_{12} + e_{21}) \quad (\text{IV.29})$$

$$\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} = \frac{1}{2} (e_{23} + e_{32}) \quad (\text{IV.30})$$

$$\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} = \frac{1}{2} (e_{13} + e_{31}) \quad (\text{IV.31})$$

Le tenseur de déformation est un tenseur symétrique d'ordre deux, il comporte neuf composantes, dont six sont indépendantes, puisque les composantes symétriques par rapport à la diagonale principale sont égales entre elles ($e_{ij} = e_{ji}$).

$$T_d = \begin{pmatrix} e_{11} & \frac{1}{2}(e_{12} + e_{21}) & \frac{1}{2}(e_{13} + e_{31}) \\ \frac{1}{2}(e_{21} + e_{12}) & e_{22} & \frac{1}{2}(e_{23} + e_{32}) \\ \frac{1}{2}(e_{31} + e_{13}) & \frac{1}{2}(e_{32} + e_{23}) & e_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (\text{IV.32})$$

Les composantes ε_{ii} décrivent les allongements ou les compressions, les autres composantes ε_{ij} représentent la déformation de cisaillement.

IV.6.2.2. Les contraintes:

Considérons maintenant un cube dont les arêtes sont portées par les vecteurs de référence d'un système de coordonnées orthonormé (Figure IV.24). Il est alors possible de donner une signification plus "physique" aux différentes composantes du tenseur des contraintes [25].

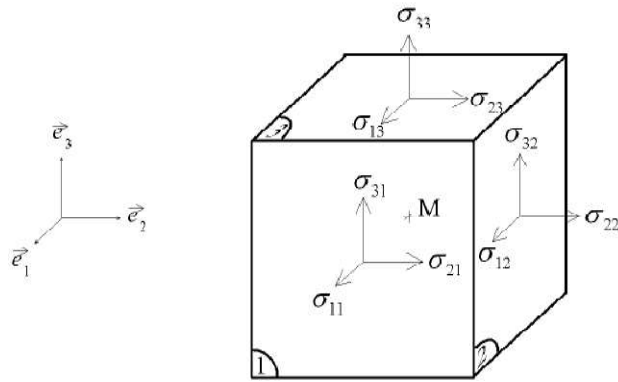


Figure IV.24 : Contraintes s'appliquant sur les facettes d'un cube

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (\text{IV.33})$$

En effet, σ_{xx} représente la contrainte normale appliquée au solide dans la direction \vec{x} , tandis que σ_{xy} et σ_{xz} sont les composantes de la contrainte tangentielle agissant sur cette même facette. D'une façon plus générale, on voit donc que les composantes σ_{xx} , σ_{yy} , et σ_{zz} sont des contraintes normales tandis que les autres sont des contraintes tangentielles.

IV.6.2.3. Tenseur de constantes d'élasticité:

En 1678, Robert Hooke publie l'article qui contient les résultats des expériences de Hooke [24] sur les corps élastiques. C'est le premier article publié dans lequel les propriétés élastiques des matériaux sont discutées. La loi de Hooke est une loi de comportement des solides soumis à une déformation élastique de faible amplitude. Elle a été énoncée par Robert Hooke, par la phrase en latin (expériences datant de 1675). Ce qui signifie « telle extension, telle force », ou bien en termes modernes « l'allongement est proportionnel à la force ». Hooke désirait obtenir une théorie des ressorts, en soumettant ces derniers à des forces croissantes successives. De sa loi deux aspects sont importants:

1. La linéarité.
2. L'élasticité.

Ces deux aspects ne sont pas identiques, la linéarité exprime « l'allongement est proportionnel à la force », l'élasticité exprime que cet effet est réversible et permet donc de revenir à l'état initial tel un ressort soumis à de faibles forces. L'élasticité a une limite, qui est indépendante de la notion de linéarité, Hooke n'a considéré que la phase élastique et linéaire, donc proportionnelle et réversible.

Lorsqu'un solide cristallin est soumis à une contrainte (σ), la déformation qu'il subit est proportionnelle à cette contrainte, tant que la déformation reste faible ($\varepsilon = \frac{\Delta l}{l} < 10^{-4}$). C'est la loi de Hooke [24]:

$$\sigma = C \cdot \varepsilon \quad (\text{IV.34})$$

La constante C est équivalente à la raideur d'un ressort et s'appelle la constante élastique.

Lorsqu'on considère un solide à trois dimensions, la loi de Hooke généralisée s'écrit [26]:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{IV.35})$$

C_{ijkl} est un tenseur d'ordre 4 qui a 81 éléments.

IV.6.2.3.1. Notation de Voigt:

ε et σ étant des matrices symétriques, on peut réduire leur représentation à un vecteur de dimension 6. Le changement de représentation s'applique aussi à la matrice des constantes élastiques. La première paire d'indices correspond à l'indice de σ et la deuxième paire correspond à l'indice de ε : $C_{ijkl} \rightarrow C_{IJ}$ Avec $ij \rightarrow I$ et $kl \rightarrow J$. La relation entre la contrainte et déformation s'écrit [27]:

$$\sigma_I = C_{IJ} \varepsilon_J \quad (\text{IV.36})$$

On peut alors écrire sous forme matricielle:

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (\text{IV.37})$$

Le nombre totale de constante élastiques est 36, ce nombre se réduit selon la symétrie du Cristal. Un matériau avec 21 constantes élastiques indépendantes est dit totalement anisotrope et ne présente aucune opération de symétrie. Les propriétés de symétrie des cristaux ont pour effet de réduire le nombre de constantes élastiques indépendantes ; le nombre de constantes indépendantes décroît avec l'augmentation de la symétrie cristalline. Le nombre de constantes élastiques indépendantes et leur anisotropie sont étroitement liés à la structure cristalline ; il en résulte que 13 constantes pour les cristaux monocliniques, 9 pour les matériaux possédant une structure orthorhombique, 6 ou 7 (selon le groupe de symétrie) pour le trigonal et le tétragonal, 5 pour l'hexagonale, et 3 pour les cristaux cubiques.

A - Cas d'un système orthorhombique:

Les systèmes avec symétrie orthorhombique possèdent neuf constantes élastiques indépendantes : c_{11} , c_{22} , c_{33} , c_{12} , c_{13} , c_{23} , c_{44} , c_{55} et c_{66} (avec $c_{12} = c_{21}$, $c_{13} = c_{31}$, et $c_{23} = c_{32}$) [28].

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{22} & c_{23} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{pmatrix} \quad (\text{IV.38})$$

B - Cas d'un système cubique:

Les matériaux possédant une symétrie cubique, sont caractérisés par trois constantes élastiques indépendantes c_{11} , c_{12} , et c_{44} , vu que $c_{11} = c_{22} = c_{33}$, $c_{12} = c_{23} = c_{31}$, et $c_{44} = c_{55} = c_{66}$, et toutes les autres constantes sont nulles [28].

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix} \quad (\text{IV.39})$$

La constante C_{11} est la mesure de la résistance à la déformation produite par une contrainte appliquée sur les plans (100), (010) et (001) suivant les directions $\langle 100 \rangle$ (élasticité de la longueur).

C_{44} représente la mesure de la résistance à la déformation dans le cas d'une contrainte de cisaillement appliquée sur les plans (100), (010) et (001) suivant les diagonales (élasticité de la forme).

Le C_{12} ne possède aucune interprétation physique simple, mais ces combinaisons linéaires avec le C_{11} nous donnent le module de compression B et de cisaillement G .

C - Cas d'un système monoclinique:

Les systèmes avec symétrie monoclinique possèdent 13 constantes élastiques indépendantes : c_{11} , c_{22} , c_{33} , c_{12} , c_{13} , c_{23} , c_{44} , c_{55} , c_{66} , c_{16} , c_{26} , c_{36} et c_{45} [28].

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & c_{16} \\ c_{12} & c_{22} & c_{23} & 0 & 0 & c_{26} \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} & 0 & 0 & c_{36} \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & c_{45} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{45} & c_{55} & 0 \\ c_{16} & c_{26} & c_{36} & 0 & 0 & c_{66} \end{pmatrix} \quad (\text{IV.40})$$

IV.6.2.4. Stabilité mécanique:

L'un des types les plus communs des instabilités dans les cristaux est l'instabilité dite mécanique, quand une ou plusieurs constantes élastiques (ou de leurs combinaisons spéciales) tendent vers zéro. La considération de la stabilité mécanique de la maille cristalline a été originellement formulée par Born et Huang [29, 30], qui ont montré qu'en développant l'énergie interne d'un cristal en une série de puissance des contraintes, il est possible d'obtenir des critères de stabilité en termes de conditions sur les constantes élastiques, tout en considérant l'énergie positive. Ainsi une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastiques soit positivement définie (critère de Born). Une matrice est positivement définie si les déterminants des matrices d'ordres successifs qui la composent sont tous positifs. La condition de stabilité dynamique ou mécanique d'un réseau implique que la variation d'énergie sous toute petite déformation est positive. Cette condition peut être formulée en termes des constantes élastiques C_{ij} [30].

La stabilité mécanique des systèmes avec symétrie orthorhombique nécessite que les neuf constantes élastiques indépendantes c_{11} , c_{22} , c_{33} , c_{12} , c_{13} , c_{23} , c_{44} , c_{55} et c_{66} obéissent aux critères de Born donnés comme suite [30]:

$$\begin{aligned} c_{11} > 0, c_{22} > 0, c_{33} > 0, c_{44} > 0, c_{55} > 0, c_{66} > 0, (c_{11}+c_{22}-2c_{12}) > 0, (c_{11}+c_{33}-2c_{13}) > 0, \\ (c_{22}+c_{33}-2c_{23}) > 0, c_{11}+c_{22}+c_{33} + 2(c_{12} + c_{13} + c_{23}) > 0. \\ \frac{1}{3}(c_{12} + c_{13} + c_{23}) < B < \frac{1}{3}(c_{11} + c_{22} + c_{33}) \end{aligned} \quad (IV.41)$$

Born a donné des critères de stabilité représentés par un ensemble de conditions qui doivent être satisfaites par les constantes élastiques pour que le cristal soit stable [29, 30]. Pour le système cubique ces critères sont donnés par les relations suivantes:

$$c_{11} + 2c_{12} > 0; \quad c_{11} - c_{12} > 0; \quad c_{44} > 0 \quad (IV.42)$$

et le module de compression B doit satisfaire le critère:

$$c_{11} < B < c_{12} \quad (IV.43)$$

Pour un système monoclinique, les critères de stabilité mécanique sont donnés par les relations suivantes [31, 32]:

$$\begin{aligned} c_{11} > 0, c_{22} > 0, c_{33} > 0, c_{44} > 0, c_{55} > 0, c_{66} > 0, [c_{11}+c_{22}+c_{33} + 2(c_{12} + c_{13} + c_{23})] > 0, \\ (c_{33}c_{55} - c_{35}^2) > 0, (c_{44}c_{66} - c_{46}^2) > 0, (c_{22}+c_{33} - 2c_{23}) > 0, \\ [c_{22}(c_{33}c_{55} - c_{35}^2) + 2c_{23}c_{25}c_{35} - c_{23}^2c_{55} - c_{25}^2c_{33}] > 0, \\ \{2[c_{15}c_{25}(c_{33}c_{12} - c_{13}c_{23}) + c_{15}c_{35}(c_{22}c_{13} - c_{12}c_{23}) + c_{25}c_{35}(c_{11}c_{23} - c_{12}c_{13})] - [c_{15}^2 \\ (c_{22}c_{33} - c_{23}^2) + c_{25}^2(c_{11}c_{33} - c_{13}^2) + c_{35}^2(c_{11}c_{22} - c_{12}^2) + c_{55}g]\} > 0, \end{aligned}$$

$$g = c_{11}c_{22}c_{33} - c_{11}c_{23}^2 - c_{22}c_{13}^2 - c_{33}c_{12}^2 + 2c_{12}c_{13}c_{23}. \quad (\text{IV.44})$$

IV.6.2.5. Méthodes de calcul *ab-initio* des modules d'élasticité:

Comme nous l'avons vu, un monocristal peut être anisotrope élastiquement. Concernant les polycristaux, il s'agit d'un ensemble de grains cristallins dont les orientations sont réparties plus ou moins aléatoirement dans l'espace. De fait, si les cristaux (grains) sont intrinsèquement anisotropes, le comportement du polycristal sera forcément hétérogène. Idéalement, afin de modéliser parfaitement l'élasticité d'un polycristal, il faudrait connaître l'orientation et la forme de chaque grain, ainsi que leurs interactions en tout point. Evidemment, un calcul englobant toutes ces informations serait beaucoup trop long à mettre en œuvre. Le seul moyen pour établir les modules d'élasticité des polycristaux à partir des calculs *ab-initio*, est de calculer d'abord les constantes élastiques monocristallines C_{ij} puis transformer ces données à des quantités macroscopiques utilisant des méthodes permettant de calculer la moyenne basant sur la mécanique statique.

Les modèles les plus basiques supposent des hypothèses fortes comme:

- modèle de Reuss.
- modèle de Voigt.

Les méthodes les plus rudimentaires sont celles de Voigt-Reuss-Hill [33-37], celles utilisées dans la présente thèse.

IV.6.2.5.1. Méthode de Voigt (Voigt, 1928):

Dans le cas de l'hypothèse de Voigt [33], la déformation est supposée constante dans tout le polycristal et égale à la déformation macroscopique appliquée à l'échantillon. Ceci revient à prendre une moyenne sur les modules élastiques C_{ij} .

$$C^{voigt} = \bar{C} \quad (\text{IV.45})$$

où la barre indique une moyenne sur tout l'espace des orientations. Dans cette approche, le module de compressibilité et le module de cisaillement sont exprimés en fonction des C_{ij} par les expressions générales suivantes [38]:

$$B^{voigt} = (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23})/9 \quad (\text{IV.46})$$

$$G^{voigt} = [C_{11} + C_{22} + C_{33} - (C_{12} + C_{13} + C_{23})]/15 + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})/15 \quad (\text{IV.47})$$

IV.6.2.5.2. Méthode de Reuss (Reuss, 1929):

Dans l'hypothèse de Reuss [34], la contrainte est supposée constante dans tout le polycristal et égale à la contrainte macroscopique. La moyenne est prise sur les coefficients de déformabilité S_{ij} .

$$S^{Reuss} = \bar{S} \quad (IV.48)$$

Dans l'approche de Reuss, les deux modules d'élasticité B et G sont données en fonction des constantes de déformabilités comme suit:

$$(B^{Reuss})^{-1} = (S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23}) \quad (IV.49)$$

$$(G^{Reuss})^{-1} = [4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{23} + S_{13} + S_{12}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})]/15 \quad (IV.50)$$

IV.6.2.5.3. Méthode de Hill (1952):

Hill [35-37] a montré que la méthode de Voigt et celle de Reuss donnent les limites entre lesquelles se situent les modules élastiques réels du polycristal ; le module d'un solide polycristallin est forcément compris entre les deux modules (celui de Voigt et celui de Reuss). Le module de Voigt étant la limite supérieure et le module de Reuss la limite inférieure. Il a aussi observé que la valeur moyenne de ces quantités donne des résultats proches des valeurs mesurées expérimentalement. Les valeurs réelles des constantes d'élasticité isotropes:

$$C^{iso} = C^{Hill} = (C^{voigt} + C^{Reuss})/2 \quad \text{et} \quad S^{iso} = S^{Hill} = \frac{S^{voigt} + S^{Reuss}}{2} \quad (IV.51)$$

Les modules d'élasticité réels, B et G , approximés par la moyenne de Hill sont donné par:

$$B^{iso} = B^{Hill} = (B^{voigt} + B^{Reuss})/2 \quad \text{et} \quad G^{iso} = G^{Hill} = (G^{voigt} + G^{Reuss})/2 \quad (IV.52)$$

Pour les systèmes avec structure orthorhombique, les expressions de Voigt et celles de Reuss pour B et G (équation (IV.46), (IV.47), (IV.49) et (IV.50)) se réduisent aux expressions suivantes:

$$B^{voigt} = (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23})/9 \quad (IV.53)$$

$$G^{voigt} = \frac{1}{15} [C_{11} + C_{22} + C_{33} - (C_{12} + C_{13} + C_{23})] + \frac{3}{15} (C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (IV.54)$$

$$(B^{Reuss})^{-1} = (S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23}) \quad (IV.55)$$

$$(G^{Reuss})^{-1} = \frac{1}{15} [4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{23} + S_{13} + S_{12}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})] \quad (IV.56)$$

Pour les systèmes possédant la symétrie cubique B et G , dans l'approche de Voigt sont donnés par les expressions suivantes:

$$B^{voigt} = (C_{11} + 2C_{22})/3 \quad \text{et} \quad G^{voigt} = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \quad (IV.57)$$

Dans l'approche de Reuss, ces deux modules sont exprimés en fonction des S_{ij} comme suit:

$$B^{Reuss} = [3(S_{11} + 2S_{12})]^{-1} \quad \text{et} \quad G^{Reuss} = [5(4S_{11} - 4S_{12} + 3S_{44})]^{-1} \quad (IV.58)$$

B^{Reuss} et G^{Reuss} , pour les systèmes cubiques, peuvent être exprimés en termes des C_{ij} comme suit:

$$B^{Reuss} = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad \text{et} \quad G^{Reuss} = 5(C_{11} - C_{12})C_{44} / [4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})] \quad (\text{IV.59})$$

Pour les systèmes possédant la symétrie monoclinique B et G , dans l'approche de Voigt sont donnés par les expressions suivantes:

$$B^{voigt} = (2C_{11} + 2C_{22} + 4C_{13} + C_{33})/9 \quad (\text{IV.60})$$

$$G^{voigt} = (7C_{11} - 5C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33} + 12C_{44})/30 \quad (\text{IV.61})$$

Dans l'approche de Reuss, ces deux modules sont exprimés en fonction des C_{ij} comme suit:

$$B^{Reuss} = \frac{(C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{13}^2}{C_{11}+C_{12}-4C_{13}+2C_{33}} \quad (\text{IV.62})$$

$$G^{Reuss} = \frac{15}{2} \left[\frac{2C_{11}+2C_{12}+4C_{13}+C_{33}}{C_{33}(C_{11}+C_{12})-2C_{13}^2} + \frac{3C_{11}-3C_{12}+6C_{44}}{C_{44}(C_{11}-C_{12})-2C_{14}^2} \right]^{-1} \quad (\text{IV.63})$$

Les constantes élastiques C_{ij} sont employées souvent pour caractériser le comportement élastique des monocristaux (single crystals). Ces paramètres peuvent être déterminés de façon efficace à partir des calculs *ab initio*, comme nous l'avons présenté dans la section précédente. Dans un matériau polycristallin, les grains monocristallins sont orientés de façon aléatoire. En grande échelle, ces matériaux peuvent être considérés comme des quasi isotropes ou isotropes en sens statique. Le comportement élastique d'un système isotrope se décrit entièrement par le module de compressibilité B et le module de cisaillement G (shear modulus). Le module de Young E et le rapport de poisson ν sont connectés à B et G par les relations [35,39]:

$$E = 9BG/(3B+G) \quad \text{et} \quad \nu = (3B-2G)/[2(3B+G)] \quad (\text{IV.64})$$

A partir des constantes élastiques calculées, nous avons calculé la température de Debye (Θ_D), qui est un paramètre fondamental important lié à des nombreuses propriétés physiques telles que les constantes élastiques, la chaleur spécifique et la température de fusion. Elle est utilisée également pour distinguer entre les régions hautes et basses températures pour tout solide. A haute température ($T > \Theta_D$) nous attendons de tous les modes d'être excités ($E = K_B * T$) c'est les modes optiques. Cependant, à basse température ($T < \Theta_D$), les excitations vibratoires proviennent uniquement des modes acoustiques. Aussi, à basse température la température de Debye (Θ_D) est calculée à partir des constantes élastiques est identique à celle déterminée par des mesures de chaleur spécifique. Dans le cas présent, la température de Debye (Θ_D) est déterminée en utilisant la moyenne des vitesses du son (\mathbf{v}_m), selon la relation suivante [40]:

$$\Theta_D = \frac{h}{K_B} \left[\frac{3n N_A \rho}{4\pi M} \right] \mathbf{v}_m \quad (\text{IV.65})$$

où h est la constante de Planck, K_B est la constante de Boltzmann, n est le nombre d'atomes par molécule, N_A est le nombre d'Avogadro, ρ est la densité du matériau et M est la masse moléculaire, v_m la vitesse d'onde moyenne.

La vitesse moyenne v_m peut être calculée en utilisant la formule approximative [40]:

$$v_m = [(2v_t^{-3} + v_l^{-3})]^{-1/3} \quad (\text{IV.66})$$

dans laquelle v_l et v_t sont respectivement les vitesses d'ondes acoustiques longitudinales et transversales. Ces deux paramètres peuvent être estimés à partir des modules de compressibilité B et de cisaillement G via les équations de Navier [41]:

$$v_l = [(3B + 4G)/(3\rho)]^{1/2} \quad (\text{IV.67})$$

$$v_t = (G/\rho)^{1/2} \quad (\text{IV.68})$$

Les constantes élastiques sont des paramètres important qui déterminent la réponse du cristal aux forces externes et jouent un rôle important pour déterminer la résistance, la fragilité (ductilité) et la dureté des matériaux.

Pour le système cubique, les constantes élastiques de NaBeH_3 sont calculées en utilisant un calcul numérique des premiers principes en calculant les composantes du tenseur des contraintes ε pour les petites déformations. Nous avons utilisé la méthode développée récemment par Charpin et al. intégrée dans le WIEN2K code [7].

Il est bien connu qu'un cristal cubique n'a que trois constantes élastiques indépendantes, C_{11} , C_{12} et C_{44} . Par conséquent, un ensemble de trois équations est nécessaire pour déterminer toutes ces constantes.

La première équation consiste à calculer le module de compressibilité (B), qui est lié aux constantes élastiques, par [41]

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{IV.69})$$

Le second implique l'application d'une contrainte tétragonale conservatrice de volume:

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1+\varepsilon)^2} - 1 \end{pmatrix} \quad (\text{IV.70})$$

L'application de cette contrainte modifie l'énergie totale de sa valeur initiale comme suit:

$$E(\varepsilon) = (C_{11} - C_{12}) 6 V_0 \varepsilon^2 + O(\varepsilon^3) \quad (\text{IV.71})$$

Où V_0 est le volume de la cellule unité.

Enfin, pour le dernier type de déformation, nous avons utilisé le rhomboèdre conservateur de volume tenseur de déformation donné par :

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\varepsilon}{3} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{IV.72})$$

Qui transforment l'énergie totale en

$$E(\varepsilon) = \frac{V_0}{3} (C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})\varepsilon^2 + O(\varepsilon^3) \quad (\text{IV.73})$$

Ces trois équations forment l'ensemble des équations nécessaires pour déterminer le tenseur élastique complet.

Le comportement élastique possédant une structure orthorhombique se décrit complètement par neuf constantes indépendantes: $c_{11}, c_{22}, c_{33}, c_{12}, c_{13}, c_{23}, c_{44}, c_{55}$ et c_{66} . Les trois premières constantes c_{11}, c_{22} , et c_{33} représentent les résistances à la compression unidirectionnelle respectivement le long des directions principales [100], [010] et [001] (i.e., suivant les axes principales a, b et c). Par contre $c_{12}, c_{13}, c_{23}, c_{44}, c_{55}$ et c_{66} représentent les résistances aux contraintes de cisaillement. Les valeurs des constantes élastiques anisotropes calculées pour LiBeH_3 en structure orthorhombique, dans l'approximation GGA, sont présentées sur le Tableau (IV.8). Il apparaît, d'après les valeurs des C_{ij} , que le matériau est caractérisé par une anisotropie élastique. La structure orthorhombique pour LiBeH_3 est plus rigide suivant la direction [001] comparée aux directions [100] et [010] ; $c_{33} > c_{11} > c_{22}$. Les valeurs des constantes élastiques calculées à 0 GPa avec la GGA pour LiBeH_3 , vérifient l'ensemble des critères de stabilité donnés dans (IV.41), ce qui nous indique par conséquent la stabilité mécanique de la structure $Pnma$ pour cet hydrure.

Les constantes élastiques sont positives et vérifient les critères de stabilité mécanique du cristal cubique NaBeH_3 . Le module de compressibilité satisfait aussi la condition $c_{12} < B < c_{11}$, et par conséquent nos composés sont élastiquement stables. D'après nos calculs, on trouve que la valeur du c_{11} est plus grande par rapport aux autres constantes, on peut dire que l'hydrure NaBeH_3 présente une résistance au changement de longueur plus importante que les résistances aux changements de forme et du volume. On déduit que les directions $\langle 100 \rangle$ sont les plus denses. Les valeurs des constantes élastiques calculées à 0 GPa avec la GGA pour KBeH_3 , vérifient l'ensemble des critères de stabilité donnés dans (IV.44), ce qui nous indique par conséquent la stabilité mécanique de la structure $P21/c$ pour cet hydrure. Sur le Tableau IV.8, on trouve que la valeur du c_{22} est plus grande par rapport aux autres constantes

c_{11} et c_{33} ce qui implique que la résistance à la déformation dans la direction b est plus forte que dans la direction a ou c . A notre connaissance, il n'existe pas de travaux expérimentaux sur les constantes élastiques des hydrures $MBeH_3$ ($M=Li, Na$ et K). Les valeurs obtenues pour les constantes élastiques de $KBeH_3$ en utilisant la GGA sont en désaccord avec les résultats théoriques disponibles, les différences relevées sont attribuées au méthode (VASP) et paramètres de calculs utilisés.

Les modules élastiques isotropes ; B , G , et E décroissent en valeurs quand on passe de $LiBeH_3$ à $NaBeH_3$ à $KBeH_3$. $LiBeH_3$ est moins compressible que $NaBeH_3$ et $KBeH_3$ car $B(LiBeH_3) > B(NaBeH_3) > B(KBeH_3)$.

La résistance au cisaillement représentée par G décroît toujours dans le sens de l'augmentation du volume des systèmes étudiés ($LiBeH_3 \rightarrow NaBeH_3 \rightarrow KBeH_3$). $LiBeH_3$ est plus résistif au cisaillement que $NaBeH_3$ et $KBeH_3$ car $G(KBeH_3) < G(NaBeH_3) < G(LiBeH_3)$. Si l'on compare les modules de compressibilité calculés à partir des C_{ij} avec ceux, des mêmes matériaux, obtenus à partir des équations d'états $E(V)$ (Tableau IV.3) on peut constater un parfait accord entre les valeurs de B dérivées en se basant sur ce méthode GGA. Cette correspondance entre les valeurs de B calculées à partir des C_{ij} et celles calculées à partir des EOS donne une idée générale concernant la fiabilité et l'exactitude de nos calculs des C_{ij} .

Le module de Young, E , qu'est défini comme le rapport entre la contrainte et la déformation lors d'une expérience de traction ou de compression uniaxiale, habituellement utilisé pour fournir une mesure de la rigidité du solide, décroît en valeurs de $LiBeH_3$ à $NaBeH_3$ à $KBeH_3$, indiquant ainsi la diminution de la rigidité de ces systèmes dans le même sens. La résistance à la compression/traction unidirectionnel dans $LiBeH_3$ est supérieure à celle de $NaBeH_3$ et $KBeH_3$; $E(LiBeH_3) > E(NaBeH_3) > E(KBeH_3)$.

Le coefficient de Poisson ν , mesure la stabilité du cristal contre le cisaillement, prend formellement des valeurs entre -1 et 0.5 , qui correspondent, respectivement, à la limite inférieure où le matériau ne change pas sa forme et à la limite supérieure quand le volume ne change pas. Pour des systèmes avec une interaction interatomique principalement centrale (i.e. cristaux ioniques), la valeur du ν est habituellement près de 0.25 [42]. Pour les matériaux covalents ν est petit ($\nu = 0.1$), tandis que pour les matériaux métalliques $\nu = 0.33$ [43]. Pour les deux matériaux $LiBeH_3$ et $NaBeH_3$, le rapport de Poisson ν est inférieur à 0.25 ce qui nous indique que les forces ne sont pas totalement centrales, ou en d'autres termes les liaisons chimiques sont caractérisés par une mélange ionique-covalente. Les petites valeurs de ν

reflètent aussi la stabilité mécanique de la phase orthorhombique et cubique pour les deux hydrures respectivement. Pour le composé KBeH_3 la valeur de ν est supérieur de 0.25 ce qui nous indique que les forces sont totalement centrales.

La ductilité : indique le degré de la déformation plastique qu'un matériau peut supporter avant la rupture (résistance à la rupture). Le comportement Ductile/ Fragile de ces matériaux peut être prédit. Selon le critère de Pugh [44] un matériau est ductile si le rapport B/G est supérieur à 1.75 à condition que leur température de fusion soit supérieure à 900 °C. Cette valeur a été établie aussi pour séparer le domaine de la rigidité de celui de la ductilité [45], ainsi il peut être considéré comme une mesure de la ductilité/ Fragilité des solides [46]. A l'origine, le coefficient de Pugh a été calculé dans le cadre de l'étude des métaux simples et des alliages métalliques. Les valeurs du rapport B/G sont inférieures à 1.75 pour les deux hydrures LiBeH_3 et NaBeH_3 . Par conséquent ces systèmes doivent être classés comme matériaux fragiles. La valeur calculée de composé KBeH_3 présente un rapport supérieur à 1,75, ceci explique leur ductilité.

Sur le Tableau (IV.10) on donne les vitesses d'ondes élastiques isotropes (ν_l , ν_t et ν_m) et les températures de Debye, calculées à pression nulles avec la GGA pour MBeH_3 (M=Li, Na et K).

Il apparait à partir de ce tableau que les ondes élastiques de compression (ondes longitudinales) se propagent plus vite que les ondes élastique de cisaillement (ondes transversales). Les vitesses d'ondes élastiques décroissent en valeurs quand on passe de LiBeH_3 à NaBeH_3 à KBeH_3 . La température de Debye Θ_D décroît aussi dans l'ordre croissant du volume de la maille primitive: $\Theta_D(\text{LiBeH}_3) > \Theta_D(\text{NaBeH}_3) > \Theta_D(\text{KBeH}_3)$. Cette décroissance peut être attribuée à l'abaissement des valeurs B et G dans le même sens.

Tableau IV.8: Constantes élastiques pour $MBeH_3$ ($M=Li, Na$ et K) calculées en utilisant la GGA.

	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{16}	C_{26}	C_{36}	C_{45}
LiBeH ₃	136.28	113.15	149.03	64.73	41.67	66.74	35.91	15.93	37.81	/	/	/	/
NaBeH ₃	82.54	/	/	57.93	/	/	39.59	/	/	/	/	/	/
KBeH ₃ [9]	33.06 12.48	65.63 25.20	32.30 29.03	19.20 2.31	16.41 16.29	12.38 9.25	29.59 3.91	19.35 3.78	17.07 21.22	1.16 6.46	1.14 4.32	1.16 0.45	1.21 1.42

Tableau IV.9: Modules d'élasticité $B_V, B_R, B_H, G_V, G_R, G_H, E_V, E_R, E_H, \nu_V, \nu_R, \nu_H$ pour $MBeH_3$ ($M=Li, Na$ et K) en utilisant GGA.

	B_V	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H	E_V	E_R	E_H	ν_V	ν_R	ν_H	B/G
LiBeH ₃	64.19	64.84	64.11	55.22	52.33	52.77	128.74	123.37	126.04	0.165	0.178	0.172	1.21
NaBeH ₃	53.91	53.91	53.91	43.34	34.50	38.92	102.55	85.3	94.12	0.18	0.23	0.20	1.39
KBeH ₃ [9]	29.22 11.03	25.69 10.97	27.46 11.00	13.93 6.40	11.10 12.11	12.52 9.26	36.06 /	29.12 /	32.60 21.69	0.29 /	0.31 /	0.30 0.23	2.19 1.18

Tableau IV.10: vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne (ν_l, ν_t, ν_m en m/s) et température de Debye (Θ_D en K) pour $MBeH_3$ ($M = Li, Na$ et K) en utilisant GGA.

Les composés	ν_l (m/s)	ν_t (m/s)	ν_m (m/s)	Θ_D (K)
LiBeH ₃	11670.2	7343.15	8083.23	1301.65
NaBeH ₃	8262.75	5011.55	5538.06	842.121
KBeH ₃	6559.31	3492.72	3902.34	455.929

IV.7. Les propriétés thermodynamiques de l'hydrure $MBeH_3$ ($M=Li, Na$ et K):

L'étude des propriétés thermiques des matériaux est d'une grande importance car elle nous permet d'accéder aux comportements spécifiques de ces matériaux lorsqu'ils sont soumis à de sévères contraintes telles que les hautes pressions et les hautes températures. Le calcul de ces propriétés permettra la résolution de certains problèmes en géophysique, astrophysique, accélérateur de particules.etc.

Le point de départ pour inclure explicitement l'effet de la température et la pression dans le calcul est l'énergie libre de Gibbs $G = U + PV - TS$. L'effet de la pression sur la stabilité d'une phase se trouve explicitement dans le terme PV ; la minimisation de ce terme favorise les phases à faible volume. L'effet de la température est, par contre, plus compliqué car intimement lié à l'entropie du système à travers le terme $-TS$. Ainsi, l'entropie contrôle la variation de l'énergie libre de Gibbs lors de la variation de la température à pression constante à travers:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (\text{IV.74})$$

Du point de vue microscopique et statistique, l'entropie est une mesure du nombre de configurations que le système peut visiter. Une phase qui présente un plus grand nombre de configurations que le système peut visiter dans l'espace des phases aura plus de chance d'être visitée ce qui se traduit par une plus grande stabilité. Ainsi, dans le cas des vibrations, à 0 K les atomes ne bougent pas, ce qui correspond à une certaine configuration. Quand les atomes commencent à bouger en augmentant la température, de nouvelles configurations deviennent possibles pour les atomes ce qui correspond à une augmentation de l'entropie. L'évaluation de l'entropie passe alors par le décompte des configurations possibles d'un système, la relation entre les deux étant :

$$S = k \ln W \quad (\text{IV.75})$$

Où k est la constante de Boltzman et W le nombre de configurations. Dans un solide, l'augmentation de l'entropie peut se manifester sous plusieurs formes. Parmi ces formes, on peut citer : les vibrations des atomes qui s'éloignent de leurs positions d'équilibre, les électrons qui passent d'un niveau électronique à un autre plus élevé ou changent de spin (dans une phase magnétique), l'occupation aléatoire des sites cristallographiques dans un alliage désordonné, l'introduction de défauts dans la structure. Toutes ces formes peuvent contribuer à l'entropie du système. Cependant, dans la pratique, certaines formes peuvent avoir un effet dominant comparé aux autres dans des conditions bien définies. En effet, à titre illustratif,

considérant par exemple le cas de l'augmentation de la température d'un métal à volume constant. Le système gagne de l'énergie à un taux contrôlé par la capacité calorifique à volume constant C_V :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = C_V \quad (\text{IV.76})$$

Cette énergie peut être utilisée pour augmenter l'énergie cinétique des ions qui commencent à vibrer autour de leur position d'équilibre, comme elle peut être utilisée pour faire passer des électrons au-delà du niveau de Fermi dans un métal. On trouve alors, à basse température, que la capacité calorifique est la somme d'un terme linéaire en T dû aux électrons, et un terme en T^3 dû aux vibrations du réseau [47]. La domination du terme linéaire lorsque T tend vers zéro dénote la domination de la contribution électronique. La situation s'inverse complètement en augmentant la température et déjà à la température ambiante la contribution électronique devient négligeable. Cet exemple dénote l'importance d'identifier les excitations qui contribuent dans l'absorption de l'énergie. C'est alors ces excitations qu'il faut considérer dans l'évaluation de l'entropie du système. Dans notre cas, les composés qui nous intéressent ne sont pas magnétiques et ont une composition et une structure bien définies, on considère aussi qu'ils sont sans défauts. On doit donc tenir compte de l'entropie d'origine vibrationnelle et électronique dans les composés métalliques.

L'énergie libre de Gibbs qui contrôle la stabilité d'une phase dépend de la température et de la pression (P, T). D'un autre côté, à une pression et température constantes, G dépend des différents paramètres qui décrivent la structure cristalline. Ces paramètres sont le volume de la maille, les paramètres de maille et les positions atomiques à l'intérieur de la maille. Pour décrire la maille, on peut garder le volume V et regrouper tous les autres paramètres sous forme d'un vecteur x . L'énergie libre de Gibbs hors-équilibre s'écrit alors $G^*(x, V; P, T)$ dont la minimisation par rapport à x et V , à pression et température constantes, nous donne la géométrie d'équilibre et l'énergie libre de Gibbs d'équilibre [48]:

$$G(P, T) = \underbrace{\min}_{x, V} G^*(x, V; P, T) \quad (\text{IV.77})$$

En prenant en considération l'énergie libre électronique et vibrationnelle on peut écrire:

$$G^*(x, V; P, T) = E_{sta}(x, V) + PV + F_{Vib}^*(x, V; T) + F_{el}^*(x, V; T) \quad (\text{IV.78})$$

Où E_{sta} est l'énergie statique qui est l'énergie totale donnée par le calcul ab-initio, F_{Vib}^* et F_{el}^* sont les énergies libres vibrationnelle et électronique hors-équilibre. Pour éviter la difficulté

de calculer $G^*(x, V; P, T)$ pour toutes les variables indépendantes (x, V) , la simplification d'usage est de restreindre l'évaluation de G^* uniquement pour l'ensemble des valeurs x_{opt} qui minimisent $E_{sta}(x, V)$ à chaque volume. On obtient:

$$E_{sta}(x, V) = E_{sta}(x_{opt}(V), V) = \min_x E_{sta}(x, V) \quad (IV.79)$$

$$E_{sta}(x, V) = E_{sta}(x_{opt}(V), V) + PV + F_{vib}^*(x_{opt}(V), V; T) + F_{el}^*(x_{opt}(V), V; T). \quad (IV.80)$$

En pratique, cela revient à calculer l'équation d'état $E_{sta}(V)$ par pas successifs sur un intervalle de volume. Pour chaque volume, on minimise l'énergie totale en laissant évoluer les positions atomiques et en variant les paramètres de maille tout en gardant un volume constant. Cette procédure permet d'obtenir une maille avec une pression hydrostatique. Il reste alors à minimiser $G^*(x_{opt}, V; P, T)$ par rapport au volume pour obtenir le volume d'équilibre pour lequel on a:

$$\frac{\partial G^*}{\partial V} = \frac{\partial E_{sta}}{\partial V} + P + \frac{\partial F_{vib}^*}{\partial V} + \frac{\partial F_{el}^*}{\partial V} \quad (IV.81)$$

Le premier terme correspond à la pression statique $-P_{sta}$ obtenue directement de l'équation d'état. Le terme P correspond à la pression appliquée au système. Les deux derniers termes peuvent être assimilés à une pression thermique $-P_{th}$. L'équilibre est alors atteint lorsque la pression appliquée au système est balancée par la pression statique et la pression thermique :

$$P = P_{sta} + P_{th} \quad (IV.82)$$

Pour calculer les propriétés thermodynamiques des hydrures $MBeH_3$ ($M = Li, Na$ et K) considérés dans la présente thèse, nous avons employé un programme de calcul appelé GIBBS2. Ce programme a été élaboré par Otero-de-la-Roza et ces collaborateurs [48]. La méthode du calcul utilisé dans GIBBS2 est bien décrite dans les références [48,49]. Étant donné l'énergie d'un solide (E) en fonction du volume moléculaire (V), le programme GIBBS2 utilise le modèle quasi-harmonique de Debye pour générer la température de Debye $\Theta(V)$, obtient la fonction de Gibbs hors-équilibre $G^*(V, P, T)$, et minimise G^* pour dériver l'équation d'état thermique (EOS) $V(P, T)$ de la phase correspondante. D'autres propriétés macroscopiques sont également dérivées en fonction de P et T à partir des relations thermodynamiques classiques. Le calcul effectué dans cette thèse a été réalisé par une méthode basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité où la température et la pression sont prises égales à zéro, donc cette méthode nous permet d'avoir les propriétés de l'état fondamental.

IV.7.1. Le modèle quasi-harmonique de Debye:

Le point de départ d'un calcul de propriétés thermodynamiques moyennant GIBBS2 est un tableau de data énergie totale du système en fonction du volume $E(V)$ (ces data s'obtiennent par optimisation de la géométrie d'équilibre du cristal pour des pressions constantes utilisant un code de calcul *ab-initio*, Wien2K par exemple, le programme que nous avons employé dans notre thèse). L'effet thermique peut être ensuite introduit dans les calculs via l'énergie vibrationnelle libre de Helmholtz F_{vib} qui se présente dans l'expression de l'énergie de Gibbs $G^*(V; P, T)$ définie comme suivant:

$$G^*(x, V; p, T) = E_{sta}(x, V) + pV + F_{vib}^*(x, V; T) + F_{el}^*(x, V; T) \quad (IV.83)$$

Où E_{sta} est l'énergie statique (obtenue par le calcul *ab initio*), pV correspond à la condition hydrostatique et F_{vib}^* et F_{el}^* sont les énergies libres vibrationnelle et électronique hors-équilibre. Selon la thermodynamique standard, si le système est tenu à une température fixe T et subit une pression hydrostatique constante P , l'état d'équilibre est celui qui réduit au minimum l'énergie de Gibbs hors équilibre de cette phase [50].

$$G(p, T) = \min_{x, V} G^*(x, V; p, T) \quad (IV.84)$$

Par conséquent, la fonction de Gibbs $G^*(V; P, T)$ peut être minimisée par rapport au volume V :

$$\frac{\partial G^*}{\partial V} = 0 = -p_{sta} + p - p_{th} \quad (IV.85)$$

Où $p_{sta} = dE_{sta}/dV$ est la pression statique; $p_{th} = \partial F_{vib}^*/\partial V$ est la pression thermique et p la pression appliquée.

La résolution de l'équation (IV.85) donne l'équation d'état thermique (EOS).

L'énergie vibrationnelle F_{vib}^* est donnée dans l'approximation quasi-harmonique en terme de la densité d'états de phonons (ou la densité d'états vibrationnelle) $g(\omega)$:

$$F_{vib}^* = \int_0^\infty \left[\frac{\omega}{2} + k_B T \ln \left(1 - e^{-\omega/k_B T} \right) \right] g(\omega) d\omega \quad (IV.86)$$

$$F^*(x, V; T) = E_{sta}(x, V) + F_{vib}^*(x, V; T) \quad (IV.87)$$

Le modèle de Debye [51] représente une approche approximative du spectre des phonons fréquemment utilisée. IL ignore la nature corpusculaire discontinue du solide et le considère comme un milieu élastique isotrope et continu. Dans un tel milieu, c'est des ondes acoustiques qui se propagent et ne souffrent pas de dispersion. Les fréquences sont linéairement proportionnelles au vecteur d'onde. Les $3n$ branches de phonons sont alors

remplacés par trois branches acoustiques avec la même relation $\omega = C_D k$, C_D est la vitesse du son dans le solide considéré. Le nombre total des modes de vibrations doit être égal à $3n$ ce qui impose un vecteur d'onde limite k_D qui est le rayon d'une sphère qui contient exactement n vecteur d'ondes. La densité d'états des phonons prend alors une forme quadratique:

$$g_{Debye}(\omega) = \begin{cases} \frac{9n\omega^2}{\omega_D^3} & \text{si } \omega < \omega_D \\ 0 & \text{si } \omega \geq \omega_D \end{cases} \quad (\text{IV.88})$$

ω_D est la fréquence de Debye, reliée directement à la température de Debye:

$$\theta_D = \frac{\omega_D}{k_B} = \frac{1}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 n}{V} \right)^{1/3} v_0 \quad (\text{IV.89})$$

Dans le modèle quasiharmonique de Debye, θ_D est fonction du volume, et le coefficient de Grüneisen:

$$\gamma = - \frac{\partial \ln \theta_D}{\partial \ln V} \quad (\text{IV.90})$$

L'insertion de g_{Debye} dans les expressions quasi-harmoniques donne les propriétés thermodynamiques suivantes (l'énergie libre de Gibbs de Helmholtz (F), entropie (S), la capacité calorifique à volume constant (C_V) et le coefficient de dilatation thermique sont exprimés:

$$F = E_{sta} + \frac{9}{8} nk_B \theta_D + 3nk_B T \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - nk_B T D(\theta_D/T) \quad (\text{IV.91})$$

$$S = - 3nk_B \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) + 4nk_B D(\theta_D/T) \quad (\text{IV.92})$$

$$C_V = 12nk_B D(\theta_D/T) - \frac{9nk_B \theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \quad (\text{IV.93})$$

$$\alpha = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\gamma C_V}{V B_T} \quad (\text{IV.94})$$

Où n est le nombre d'atome par maille primitive, et D représente l'intégrale de Debye:

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3 e^{-y}}{1 - e^{-y}} dy \quad (\text{IV.95})$$

Pour déterminer les propriétés thermodynamiques de $M\text{BeH}_3$ ($M=\text{Li}, \text{Na}$ et K) à température et pression constants, nous avons appliqué l'approximation quasi-harmonique de Debye. Dans

un premier temps, un jeu de calculs de l'énergie totale en fonction du volume ($E-V$) a été performé, dans l'approximation statique. Les résultats sont ensuite ajustés par une équation d'état (EOS) numérique afin de déterminer les propriétés macroscopiques à $P = 0$ GPa et $T = 0$ K, et de dériver les propriétés macroscopiques en fonction de la pression P et la température à partir des relations thermodynamiques standards. Dans la suite de cette section nous allons présenter et discuter les résultats obtenus concernant l'évolution en fonction de la température jusqu'à 1000 K pour les pressions 0, 2, 4, 6 et 8 GPa du Volume V , module de compressibilité B , coefficient de dilatation thermique α , capacité calorifique à volume constant C_V , capacité calorifique à pression constante C_P , l'entropie S et la température de Debye Θ_D des trois hydrures.

Les effets de température sur le volume de la maille élémentaire sont représentés par la Figure (IV.25) pour les trois composés en utilisant deux approximations GGA et LDA. On remarque bien que pour une valeur de pression donnée, le volume augmente avec l'augmentation de la température mais les taux de croissance sont très modérés. Tandis que pour une température déterminée, le volume est inversement proportionnel à la pression. A 300 K et pour 0 GPa, nous avons obtenues les valeurs 33.56 (31.92), 40.09 (37.42) et 90.18 (84.00) Å^3 , en utilisant l'approximation GGA (LDA) respectivement pour le volume de la maille primitive de LiBeH_3 , NaBeH_3 et KBeH_3 .

On remarque l'augmentation du volume de la maille élémentaire lors du remplacement de l'atome Li par l'atome Na par K quelque soit l'approximation utilisée.

Le module de compressibilité est une propriété qui définit la résistance au changement de volume lorsqu'il est compressé. L'évolution du module de compressibilité en fonction la température et la pression est exhibée dans la Figure (IV. 26). Le module de compressibilité est presque constant de 0 à 200 K puis il décroît linéairement avec la température à partir de $T = 250$ K.

Le module de compressibilité augmente avec la pression à une température donnée et diminue avec la température à une pression donnée. Ce résultat est dû au fait que l'effet d'augmentation de la pression sur le matériau est identique à celui de diminution de la température. Nous notons que les valeurs statiques du module de compressibilité ($T = 0$ et $P = 0$) calculées à partir du modèle quasi-harmonique de Debye (62.44 (67.26) GPa, 55.79 (62.74) GPa et 20.63 (22.88) GPa) pour les composés MBeH_3 ($M = \text{Li}, \text{Na}$ et K) en utilisant les approximations GGA (LDA) respectivement, sont proches aux valeurs calculées par la méthode FP-LAPW dans le Tableau (IV.3) et par les constantes élastiques mentionnés dans le Tableau (IV-9). Donc nous pouvons conclure que les hydrures de LiBeH_3 , NaBeH_3 et KBeH_3

sont moins compressibles lorsque la pression appliquée augmente. Contrairement à la pression, l'effet de la température rend les matériaux plus compressibles. La diminution dans la valeur du module de compressibilité passant de l'atome Li à l'atome Na à l'atome K en utilisant deux approximations GGA et LDA.

La température de Debye Θ_D est une propriété thermique qui est étroitement liée avec beaucoup de propriétés physiques telles que des constantes élastiques, chaleur spécifique et la température de fusion. Nous exposons sur la Figure (IV.27) la variation de la température de Debye en fonction de la température pour $MBeH_3$ ($M=Li, Na$ et K). Il a été trouvé que pour les différentes valeurs de pression, la température de Debye est presque constante entre 0 et 200 K et elle décroît linéairement avec la température quand T dépasse 250 K. Alors que pour une température constante, la température de Debye augmente linéairement avec la pression. Les valeurs calculées pour Θ_D à 0 K et 0 GPa sont égales à 1024.94 (1054.7) 742.84 (784.66) et 438.01 (453.55) K pour $LiBeH_3$, $NaBeH_3$ et $KBeH_3$ en utilisant l'approximation GGA (LDA) respectivement. Nous constatons que la température de Debye calculé directement par C_{ij} est supérieure a celle calculé a partir du code Gibbs2. A 1000 K et 0 GPa, nous avons trouvé les valeurs suivantes pour Θ_D ; 869.46 (902.56) K, 588.3 (654.21) K et 340.03 (338.26) K pour $MBeH_3$ ($M=Li, Na$ et K) respectivement. Il peut être remarqué que la température de Debye décroît dans le sens: $LiBeH_3 \rightarrow NaBeH_3 \rightarrow KBeH_3$.

Il est bien connu que la température de Debye est proportionnelle au module de compressibilité et un matériau dur possède une température de Debye élevée donc $LiBeH_3$ est plus dur que $NaBeH_3$ et $KBeH_3$.

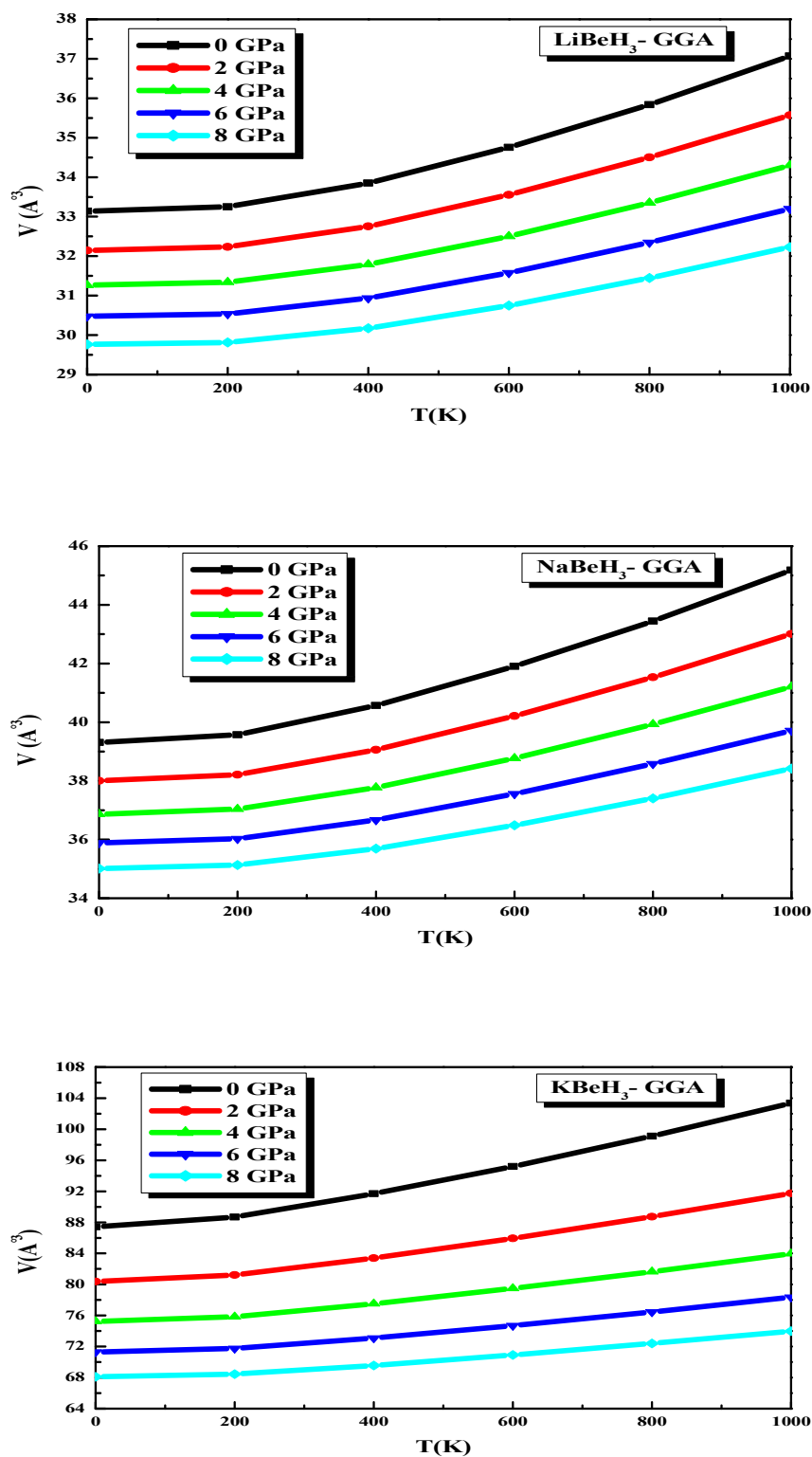


Figure IV.25 : Variation du volume en fonction de la température et de la pression pour $M\text{BeH}_3$ ($M=\text{Li}, \text{Na}$ et K) calculée par GGA.

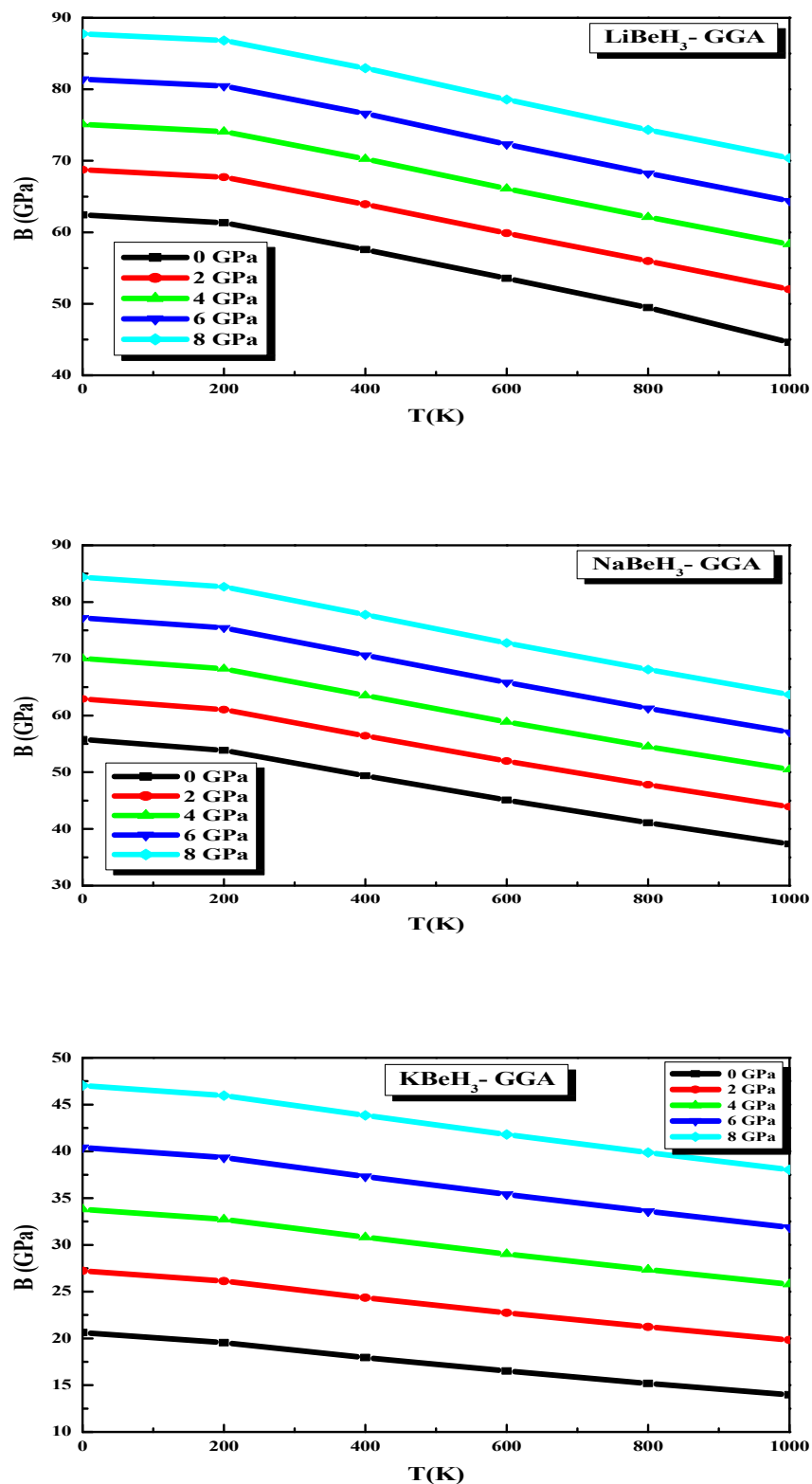


Figure IV.26 : Variation du module de compressibilité en fonction de la température et de la pression pour $M\text{BeH}_3$ ($M=\text{Li}, \text{Na}$ et K) calculée par GGA.

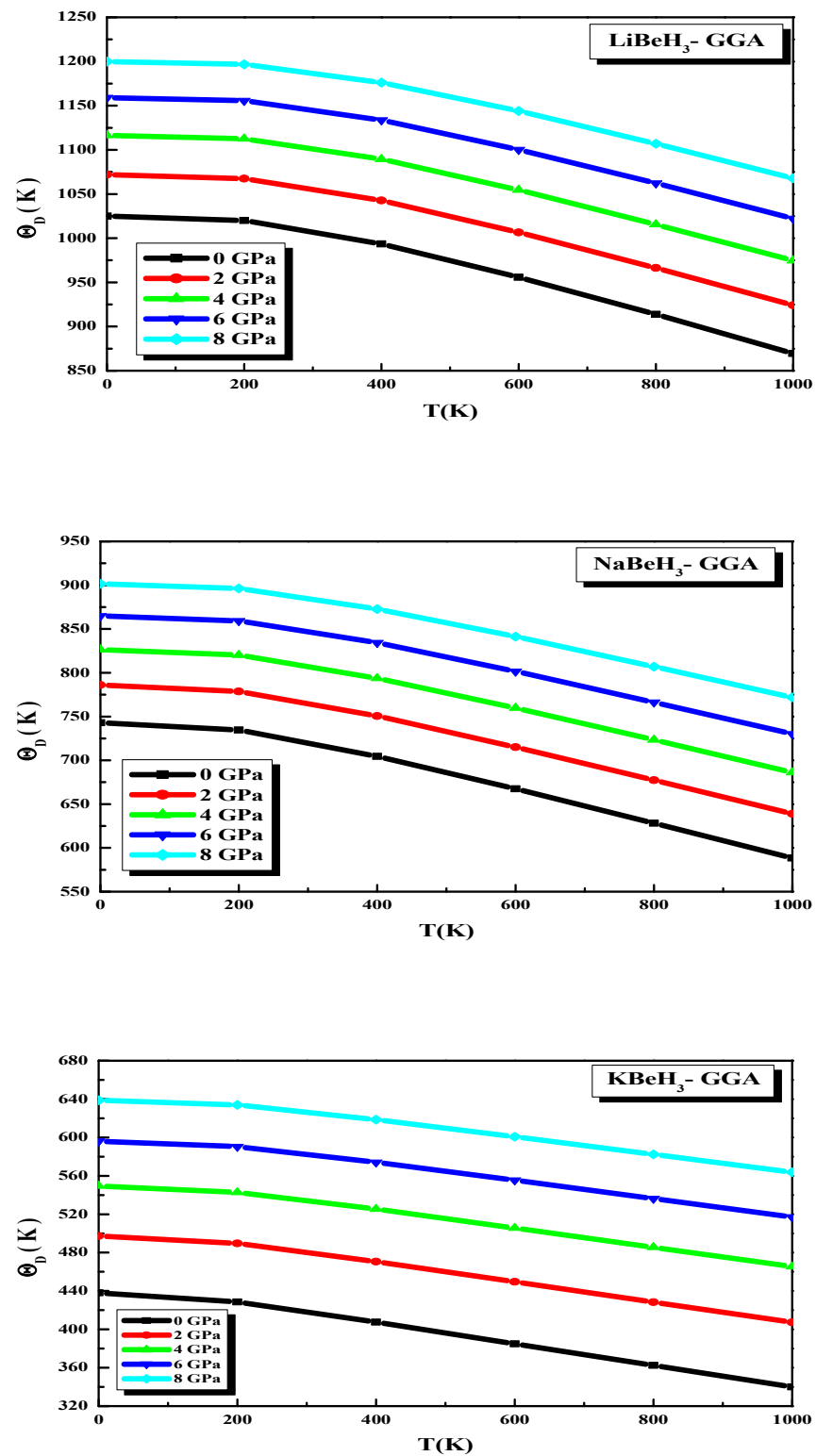


Figure IV.27 : Variation de la température de Debye en fonction de la température et de la pression pour $M\text{BeH}_3$ ($M=\text{Li}$, Na et K) calculée par GGA.

L'étude de la capacité calorifique et le coefficient de dilatation thermique des cristaux est un vieux sujet de la physique de la matière condensée où plusieurs noms lui sont associés [52, 54]. La connaissance de la capacité calorifique d'une substance ne fournit pas seulement les informations relatives à ses propriétés vibrationnelles, mais elle est utile à beaucoup d'applications.

La chaleur spécifique exprime l'énergie ou le nombre de phonons nécessaires pour augmenter la température d'un matériau d'un degré de Kelvin. Du point de vue expérimental, c'est la chaleur spécifique à pression constante C_p qui est déterminée pour les solides. Cependant elle diffère légèrement de la chaleur spécifique à volume constant C_v qui est une grandeur fondamentale. Elle représente la variation de l'énergie d'excitation thermique, associée aux vibrations du réseau. Toutefois, il est possible de la calculer à n'importe quelle température donnée quand l'on connait la température de Debye du système. Il est possible de calculer la chaleur spécifique à volume constant (C_v), et de la chaleur spécifique à pression constante (C_p) en utilisant l'expression suivante: $C_p = C_v (1 + \alpha\gamma T)$.

La Figure (IV.28) représente l'évolution de la capacité calorifique C_v avec la température à 0, 2, 4, 6 et 8 GPa. À basse température C_v augmente plus rapidement avec l'augmentation de la température ; c'est la loi en T^3 de C_v . Si on compare les courbes de $C_v(T)$ obtenues à différentes pressions, on peut déduire que l'influence de la pression sur C_v est plus importante à basse température. A haute température, l'effet de la pression sur la variation de C_v avec la température devient moins important et la capacité calorifique à volume constant calculée à chaque pression tend graduellement vers la limite de Dulong-Petit ($C_v \approx 5 \times 3R = 124 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). A 1000 K et $P = 0$, $C_v(\text{LiBeH}_3)$ égale 120.12 (119.78) $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $C_v(\text{NaBeH}_3)$ égale 122.58 (122.08) $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; et $C_v(\text{KBeH}_3)$ égale 123.99 (124.00) $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ en utilisant l'approximation GGA (LDA) respectivement. A la température ambiante (300 K) et pression nulle, C_v égale 70.04(66.70) ,88.0 (84.40), 109.62 (108.08) $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, respectivement pour MBeH_3 (M=Li, Na et K). Environ 56%, 71% et 88% de la capacité thermique totale sont atteints pour LiBeH_3 , NaBeH_3 et KBeH_3 respectivement à 300 K. La valeur de la capacité thermique de LiBeH_3 est inférieure de 15% à celle de NaBeH_3 et de 32% à celle de KBeH_3 à la même température [6].

La variation de la capacité calorifique à une pression constante C_p en fonction de la température pour MBeH_3 (M=Li, Na et K) est illustrée dans la Figure (IV-29). A basse température, C_p varie de la même manière que C_v et augmente plus rapidement avec l'augmentation de la température, tandis que à haute température, le comportement de C_p sous

température diffère de celui de C_V ; C_P augmente graduellement avec la température contrairement à C_V qui converge vers une valeur constante (limite de Dulong-Petit). L'effet de la pression sur le taux de changement de C_V en fonction de T est remarquable ; la sensibilité de C_V à la variation de T diminue avec l'augmentation de la pression. A la température ambiante et à pression nulle, nous avons trouvé les valeurs suivantes pour C_P : 72.26 (70.30), 94.59 (91.15), et 117.51 (118.70) $J mol^{-1}K^{-1}$ respectivement pour $LiBeH_3$, $NaBeH_3$ et $KBeH_3$. Nous constatons l'augmentation de C_P dans le sens de l'augmentation du volume des hydrures i.e. dans le sens ; $LiBeH_3 \rightarrow NaBeH_3 \rightarrow KBeH_3$.

L'entropie du système désigné par le symbole S sur une échelle microscopique, l'entropie peut être définie comme une mesure du désordre d'un système. Les résultats de calcul de l'entropie en fonction de la température à différentes pressions pour les trois composés sont illustrés sur la Figure (IV-30). On remarque que l'entropie augmente presque linéairement avec l'augmentation de la température et diminue avec chaque valeur de pression donnée. Les valeurs calculées de l'entropie à $T = 300$ K et $P = 0$ GPa pour $LiBeH_3$, $NaBeH_3$ et $KBeH_3$ sont 46.20 (43.42), 71.75 (65.08), 124.80 (122.51) $J mol^{-1}K^{-1}$, respectivement. L'entropie augmente dans le sens de croissance du volume de nos matériaux: de $LiBeH_3$ à $NaBeH_3$ à $KBeH_3$. Plus l'entropie du système est élevée, moins ses éléments sont ordonnés, liés entre eux, capables de produire des effets mécaniques, et plus grande est la part de l'énergie inutilisable pour l'obtention d'un travail c'est-à-dire libérée de façon incohérente.

L'effet le plus direct de l'agitation thermique sur un matériau réside dans la dilatation thermique. Cet effet provient de l'augmentation de la distance moyenne interatomique due à l'agitation thermique.

La dilatation thermique est due à l'augmentation du volume occupé par les atomes ou les molécules lorsque l'amplitude de leurs vibrations aléatoires augmente avec la température. Pour la plupart des matériaux, elle s'avère proportionnelle à la variation de température. L'expansion thermique est reflétée par une augmentation de distance moyenne entre les atomes due à la forme asymétrique du puits de l'énergie potentielle, plutôt qu'à la cinétique des vibrations atomiques. Pour la majorité des matériaux, plus grande est l'énergie de liaison, plus profonde et plus étroite sera la courbe d'énergie et plus faible sera la dilatation. La variation du coefficient d'expansion thermique α en fonction de la température pour $MBeH_3$ ($M=Li, Na$ et K) est représentée sur la Figure (IV.31) respectivement.

À basse température ($T < 400$ K pour $LiBeH_3$, $NaBeH_3$ et $T < 200$ K pour $KBeH_3$), l'expansion thermique augmente plus rapidement avec la température ; on peut dire que α

augmente en T^3 à basse température. De l'autre côté, pour des températures élevées, la variation de α avec T s'approche graduellement de l'augmentation presque linéaire. Les valeurs obtenues pour l'expansion thermique à 300 K et 0 GPa égalent à 8.45 (8.02), 11.85 (9.92), 16.15 (17.08) $10^{-5}K^{-1}$ pour $MBeH_3$ (M=Li, Na et K) respectivement. Le coefficient d'expansion thermique augmente dans le sens de croissance du volume nos matériaux: $LiBeH_3$ à $NaBeH_3$ à $KBeH_3$.

A notre connaissance, il n'existe pas de travaux expérimentaux et théoriques sur les propriétés thermodynamiques des composés $MBeH_3$ (M = Li, Na et K).

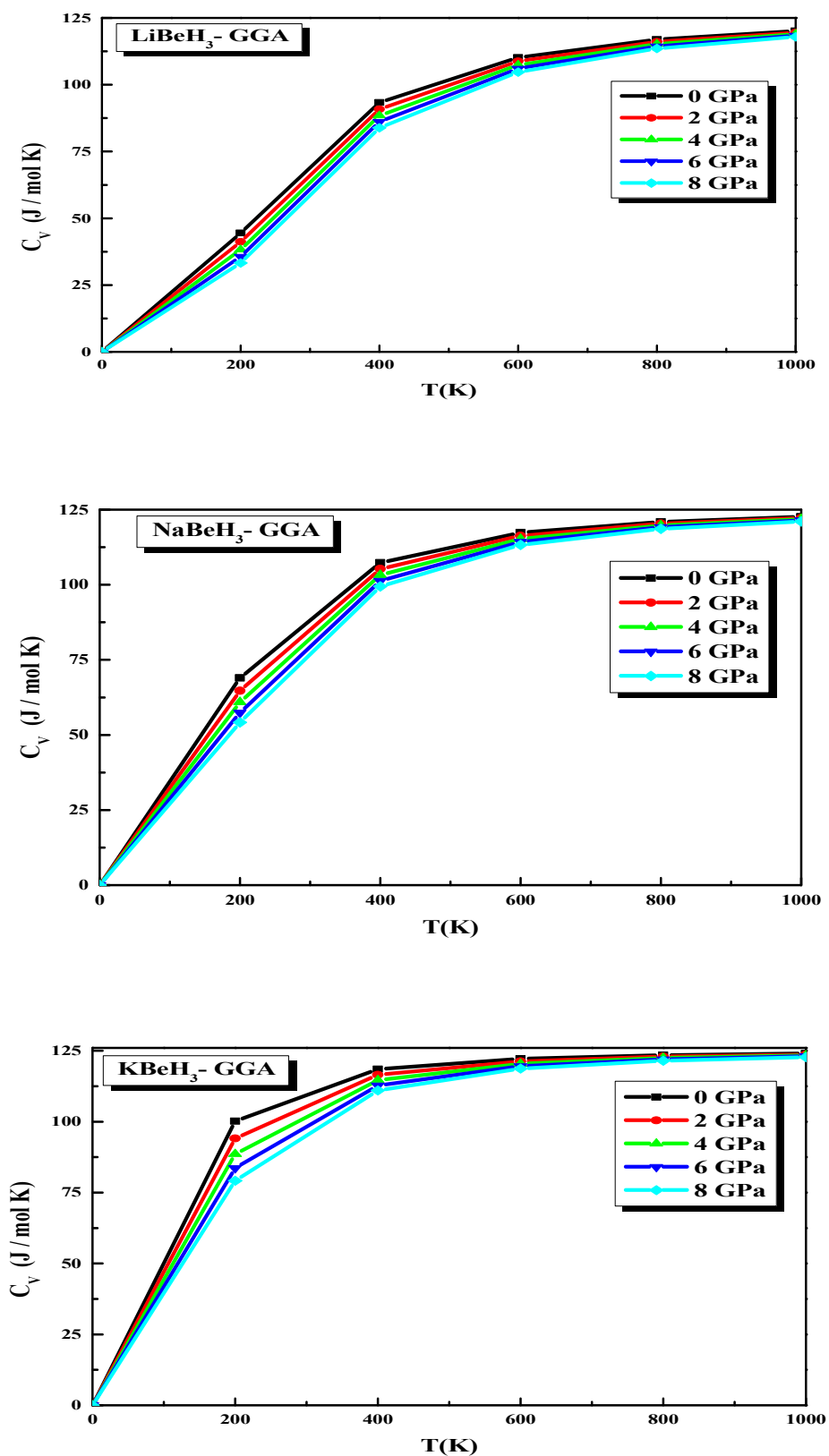


Figure IV. 28 : Variation de la capacité calorifique à volume constant C_V en fonction de la température et de la pression pour $M\text{BeH}_3$ ($M=\text{Li}, \text{Na}$ et K) calculée par GGA.

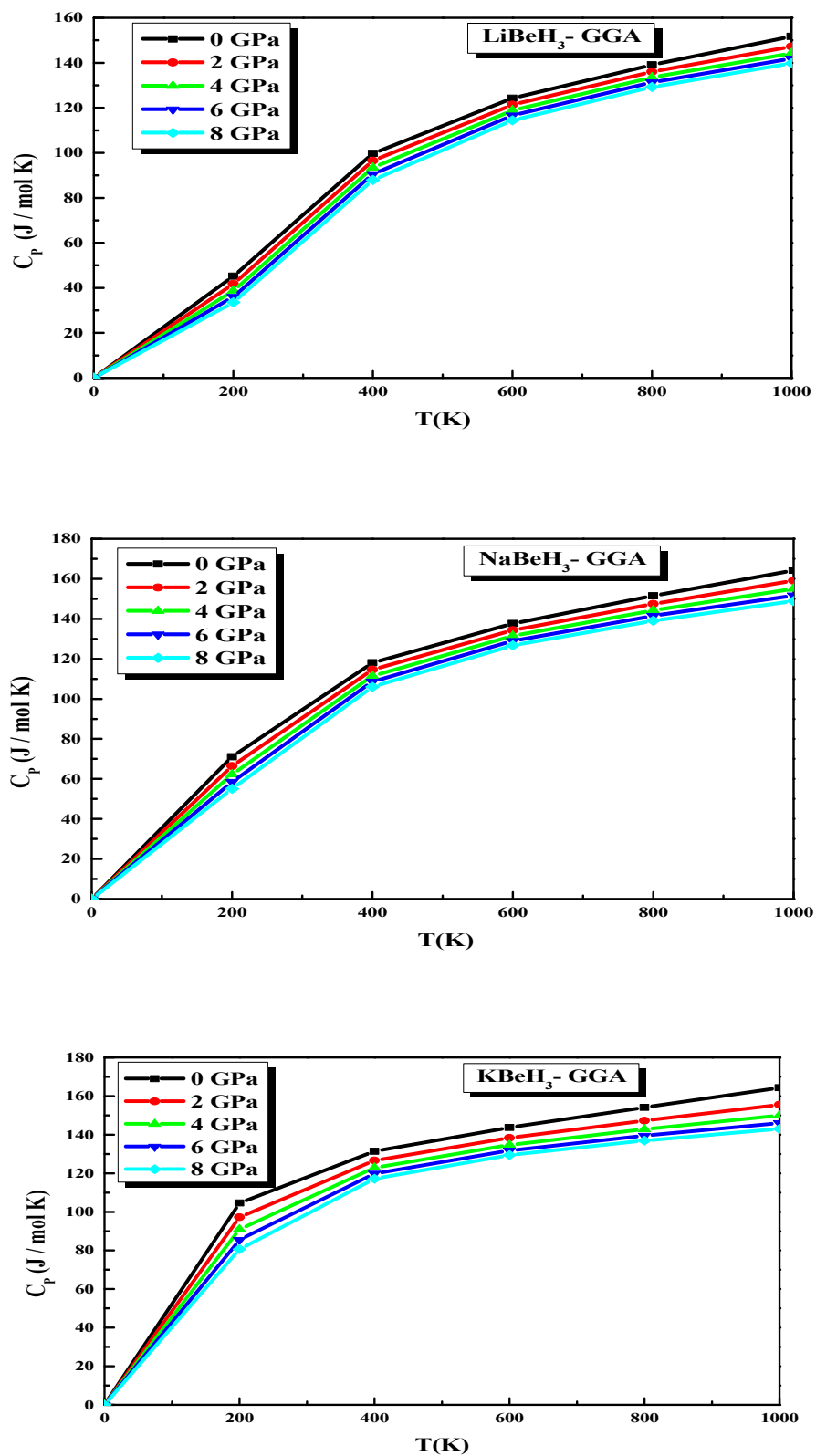


Figure IV.29 : Variation de la capacité calorifique à pression constant C_p en fonction de la température et de la pression pour MBeH_3 ($M=\text{Li}, \text{Na}$ et K) calculée par GGA.

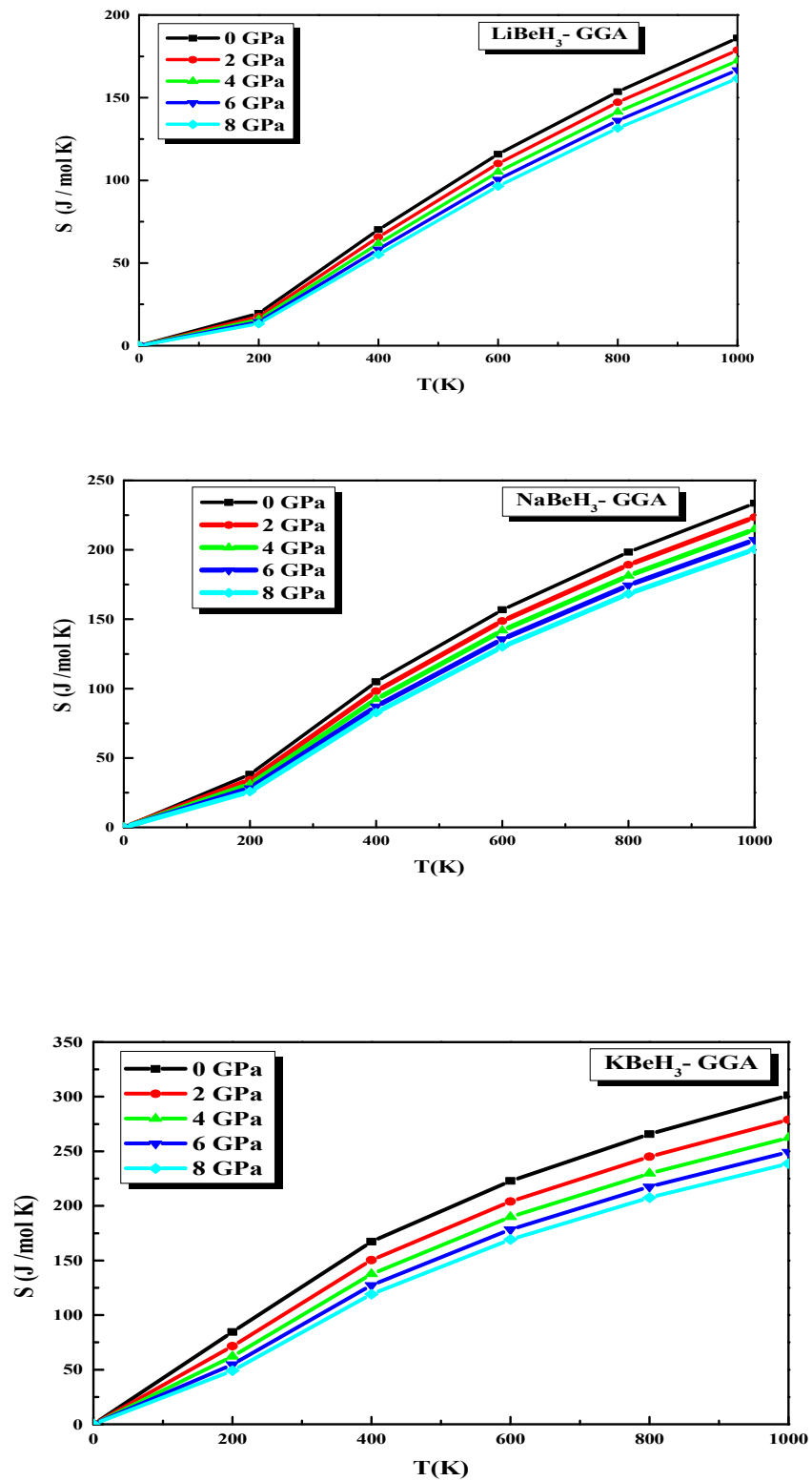


Figure IV.30 : Variation de l'entropie S en fonction de la température et de la pression pour $M\text{BeH}_3$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$ et K) calculée par GGA.

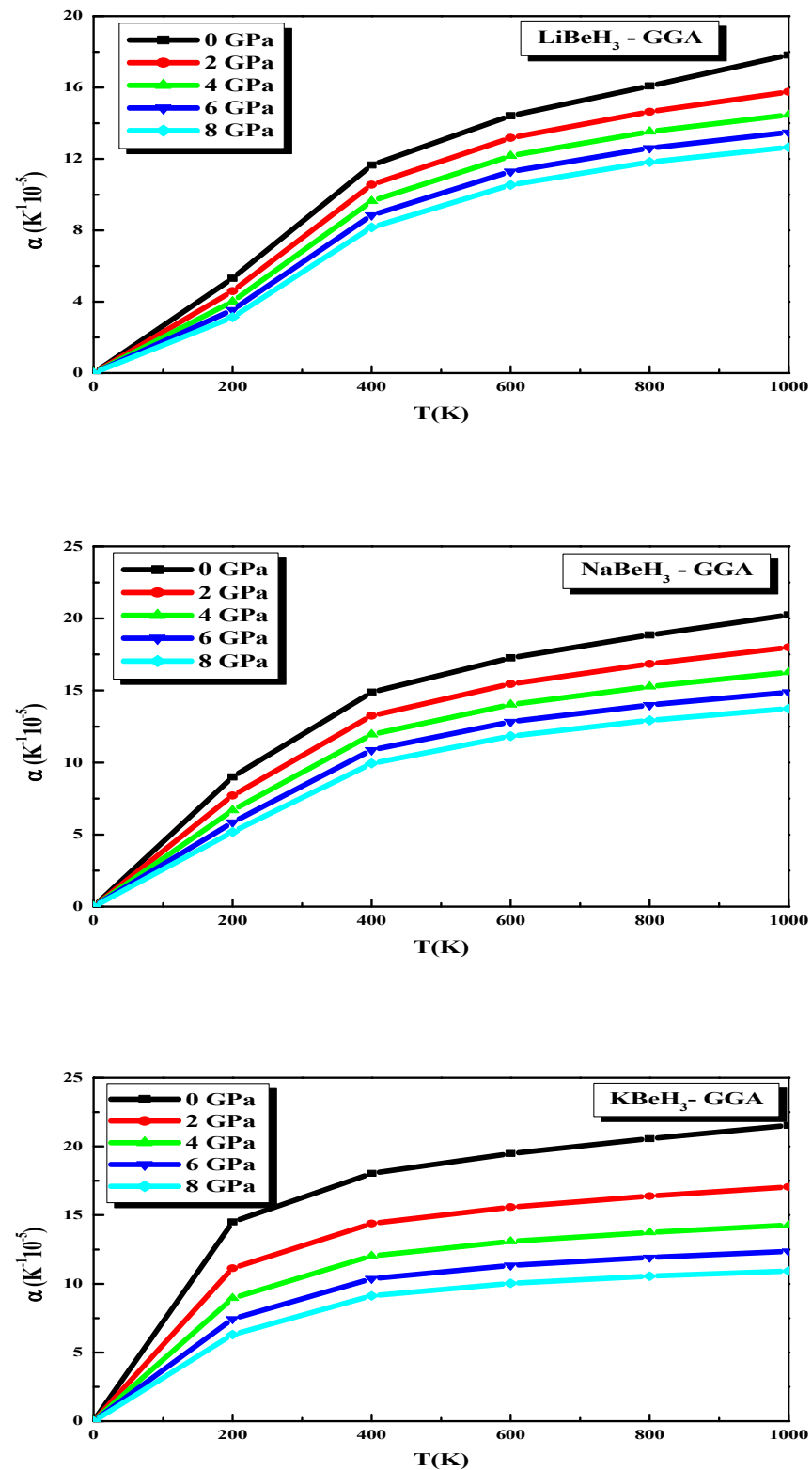


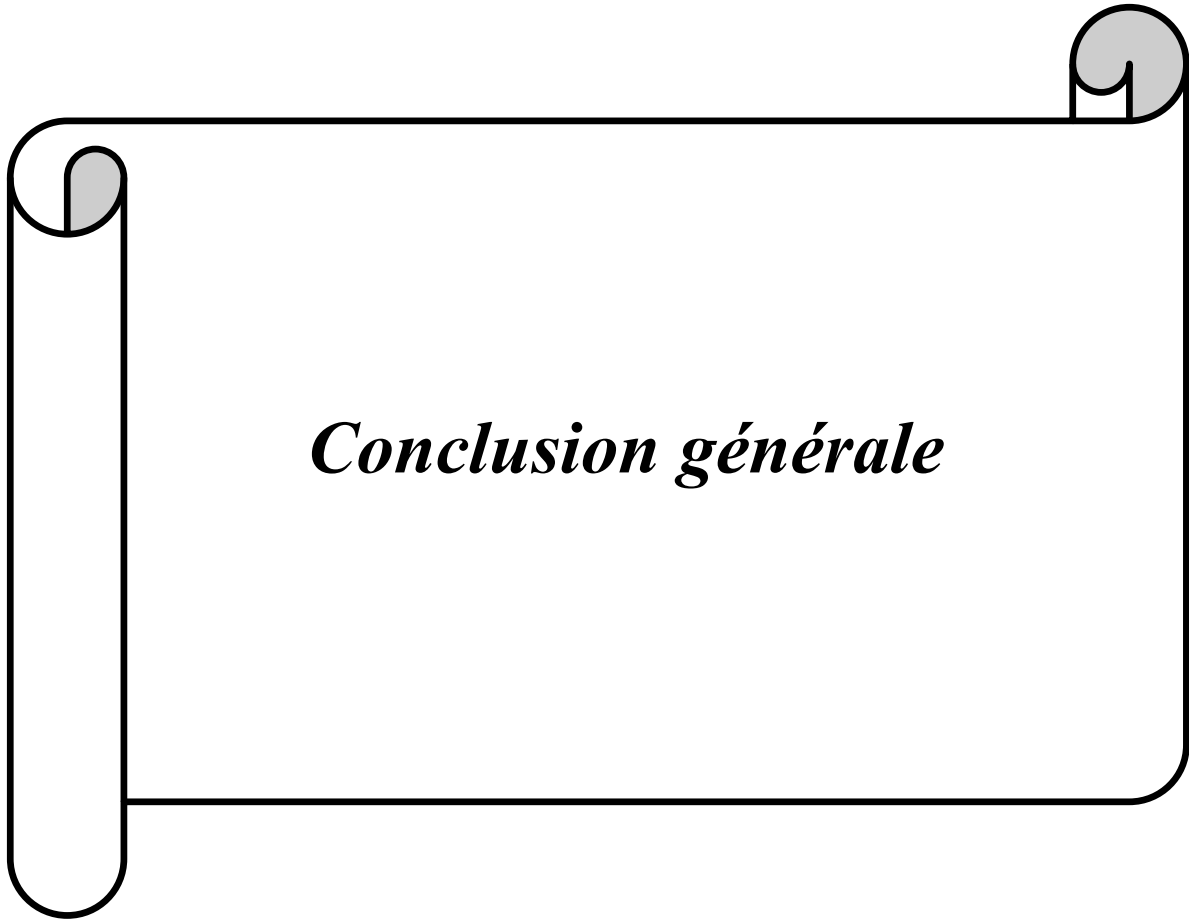
Figure IV.31 : Variation de coefficient de dilatation thermique α en fonction de la température et de la pression pour $M\text{BeH}_3$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$ et K) calculée par GGA.

Références

- [1] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev., B **45**, 13244 (1992).
- [2] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [3] E. Engel, S. H. Vosko, Phys. Rev. B **47**, 20 (1993).
- [4] A. D. Becke and E. R. Johson , J. chem. Phys. **124**. 221101 (2006).
- [5] P. Vajeeston, P. Ravindran, et H. Fjellvåg, Inorg. Chem. **47**,508(2008).
- [6] Dj. Guendouz, Z. Charifi, H. Baaziz, T. Ghellab, N. Arikan, Ş. Uğur, et G. Uğur Can. J. Phys. **94**: 865–876 (2016).
- [7]P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, a augmented plane-wave+local orbitals program for calculating crystal properties (KarlheinzSchwarz, Techn. Universitat Vienna, Austria), (2001).
- [8] F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **30**, 244 (1944).
- [9] M. Santhosh , S. Kanagaprabha, R. Rajeswarapalanichamy, G. Sudha priyanga, K. Iyakutti, Journal of Physics and Chemistry of Solids, **81**, 34 (2015).
- [10] C. Switendick, Z. Phys. Chem. B, **117**, 89 (1979).
- [11]P. Dufek, P. Blaha, K Schwarz, Phys. Rev. B **50**, 7279 (1994).
- [12]G.B. Bachelet, N.E. Christensen, Phys. Rev. **B31**, 879 (1995).
- [13]R. Lyacine, Thèse de Magister, Université de Houari Boumediene (U.S.T.H.B.), (2010).
- [14]M. Gerl, J. Issi, Ttraité des matériaux, Tome 8, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (PPUR), (1997).
- [15] H. Ehrenreich, H. R. Philips, Phys. Rev. **128**, 1622 (1962).
- [16] H. R. Riedl, J. R. Dixon, et R. B. Shoolar, Phys. Rev. **131**, 2082 (1963).
- [17] J.S. Tell, Phys. Rev. **104**, 1760 (1956).
- [18] R.De.L. Kronig, J. Opt. Soc. Am. **12**, 547 (1926).
- [19] F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, Academic press New York and London (1972).
- [20] C. Kittel, Physique de l'état solide, Ed. Dunod Université 287, 325 (1983).
- [21] D. R. Penn, Phys. Rev.B, **128**, 2093 (1962).
- [22] E. Schreiber, O. L. Anderson et N. Soga, Elastic constants and their measurement (McGraw-Hill, Inc. 1973 USA).
- [23] M. F. Ashby et D. R. H. Jones, matériaux propriétés et applications (Dunod, Paris 1998).
- [24] D. Royer, Ondes élastiques dans les solides. Masson (1996).
- [25] R. E. Newnham, *Properties of Materials, Anisotropy, Symmetry, Structure*, (Oxford University Press), (2005).

- [26] N. Labгаа, *Thèse de Doctorat en physique du solide*, Université Ferhat Abbas-Sétif (2011).
- [27] J. F. Nye, *Physical properties of crystals*, Oxford University Press, Oxford, (1957).
- [28] F. Mouhat and F. X Coudert, *Phys. Rev. B* **90**, 224104 (2014).
- [29] M. Born, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **36**, 160 (1940).
- [30] M. Born et K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon, Oxford (1956).
- [31] Z. Wu, E. Zhao, H. Xiang, X. Hao, X. Liu, J. Meng, *Phys. Rev. B* **76**, 054115 (2007).
- [32] S. Goumri-Said, M.B. Kanoun, *Comput. Matter Sci.* **43**, 243 (2008).
- [33] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*. Leipzig: Teubner; (1928).
- [34] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.* **9**, 49 (1929).
- [35] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. A* **65**, 349 (1952).
- [36] R. J. Hill, *Mech. Phys. Solids* **11**, 357 (1963).
- [37] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. London* **65**, 396 (1952).
- [38] E. Schreiber, O. L. Anderson et N. Soga, *Elastic constants and their measurement* (McGraw-Hill, Inc. (1973) USA).
- [39] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht and P.C. Schmidt, *Intermetallics* **11**:23-32. (2003).
- [40] O. L. Anderson. *J. Phys. Chem. Solids* **24**: 909 (1963).
- [41] E. Schreiber, O. L. Anderson et S. N. Schreiber, *Elastic Constants and their Measurements* (McGraw-Hill, Education, New York, (1974).
- [42] M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasnádi, C. Höglund, Igor A. Abrikosov, L. Hultman. *Phys. Rev. B* **79** 125122 (2009).
- [43] J. Haines, J. Leger, G. Bocquillon. *Annu. Rev. Mater. Res.* **31**, 1 (2001).
- [44] S.F. Pugh. *Philos Mag* **45** ; 45: 823 843(1954).
- [45] L. G. Hector, J. F. Herbst, *Journal of Alloys and Compounds*, **379**, 41, (2004).
- [46] L. Vitos, P. A. Korzhavyi, et B. Johansson. *Phys. Rev Lett.*(2002).
- [47] N. Ashcroft et N. Mermin, *Solid State Physics*, Harcourt College Publishers, (1976).
- [48] A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez, et V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.*, **182**, 2232 (2011).
- [49] A. Otero-de-la-Roza, and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.*, **182**, 1708 (2011).
- [50] A. Maradudin, E.W. Montroll, G. H. Weiss et I. P. Ipatova, *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*, Academic Press, (1971).
- [51] L. A. Girifalco, *Statistical mechanics of solids*. Oxford University Press, (2000).
- [52] P. Debye, *Ann. Phys.* **39** (1912) 789.
- [53] A.T. Petit, P.L. Dulong, *Ann. Chim. Phys.* **10**, 395 (1819).

[54] A. Einstein, Ann. Phys. **22**, 180 (1907).



Conclusion générale

Conclusion générale:

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, optiques, mécaniques et thermodynamiques des hydrures ternaires $MBeH_3$ ($M=Li, Na$ et K), en utilisant une méthode ab-initio dite méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k et dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans LDA et GGA pour calculer l'énergie totale. Par ailleurs, les approches Engel-Vosko (EV-GGA) et mBJ sont utilisées pour calculer les propriétés électroniques et optiques.

Les principaux résultats obtenus sont:

-L'investigation des propriétés structurales des hydrures ternaires a montré que les résultats relatifs au paramètre du réseau et au module de compressibilité, les distances interatomiques et les angles concordent bien avec les données théoriques disponibles dans la littérature. Le caractère de $LiBeH_3$ et $NaBeH_3$ est dû à la liaison ionique entre M et BeH_6 .

-Nos calculs de structures de bandes électroniques pour les trois hydrures, révèlent la présence d'un large gap énergétique, direct au point Γ pour le composé $KBeH_3$ et indirect ($U \rightarrow \Gamma, \Gamma \rightarrow X$) pour les composés $LiBeH_3$ et $NaBeH_3$ respectivement.

-Les états constituant les bandes de valence et de conduction des hydrures $MBeH_3$ ($M = Li, Na$ et K) ont été étudiés et analysés en calculant la densité d'états totale et partielle.

-Les matériaux considérés sont classés comme composés à large bande interdite. La densité d'état montre que les composés étudiés présentent un comportement isolant avec des intervalles de large bande interdite compris entre 3.95 et 6.33 eV en utilisant l'approximation mBJ.

-Un autre point important que nous avons abordé dans ce travail est de calculer la densité de charge dans différents plans. Nos résultats montrent que le caractère ionique et covalent domine dans les composés $NaBeH_3$ et $KBeH_3$ respectivement par contre $LiBeH_3$ est caractérisé par une mixture de liaison ionique-covalente.

-Pour les propriétés optiques nous avons fait des études qualitatives pour certaines constantes optiques, c'est-à-dire la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, coefficient d'extinction et la réflectivité, ont été évalués dans la gamme d'énergie (0-30) eV et qui montrent des anisotropies optiques pour $KBeH_3$ et des isotropies pour $LiBeH_3$ et $NaBeH_3$. Les résultats obtenus sont prédictifs et servent de bonnes références pour les futurs travaux expérimentaux.

-Les constantes élastiques des trois composés $MBeH_3$ ($M=Li, Na$ et K) obéissent aux critères de stabilité. Nous avons évalué aussi les modules élastiques, la température de Debye et le

rapport B/G qui a indiqué que les composés LiBeH_3 et NaBeH_3 sont fragiles et le composé KBeH_3 est ductile. Les résultats obtenus pour les modules d'élasticité isotrope, le module de compressibilité B , le module de cisaillement G et le module de Young E , ont montré la décroissance des valeurs de ces trois paramètres en passant de LiBeH_3 à NaBeH_3 à KBeH_3 .

Il faut noter que nous ne disposons pas des valeurs expérimentales de ces grandeurs élastiques pour une éventuelle comparaison.

Enfin, nous avons exploré théoriquement les propriétés thermiques de ces hydrures, en se basant sur le modèle quasi harmonique de Debye, dans un intervalle de température allant de 0 à 1000 K pour MBeH_3 ($M=\text{Li, Na et K}$). Quant à l'effet de pression, il est étudié dans l'intervalle 0-8 GPa pour les trois hydrures. Les résultats de nos calculs ont montré un comportement similaire pour l'ensemble des trois composés étudiés. Nous avons étudié l'effet de la température et de la pression sur le volume, le module de compressibilité, les capacités calorifiques C_V et C_P , l'entropie S , la dilatation thermique α et la température de Debye Θ_D .

Abstract

We have performed a theoretical study using the full potential linearized augmented plane wave approach (FP-LAPW) based on the density functional theory (DFT) to determine the structural, electronic, optical, elastic and thermodynamic properties of ternary hydrides $MBeH_3$ ($M=Li, Na$ and K). The exchange and correlation potential is treated by the local density approximation (LDA) and the generalized gradient approximation (GGA).

The structural properties such as the equilibrium lattice constant, bulk modulus and pressure derivative of the bulk modulus are in good agreement with the available theoretical results. The bonding interaction in these compounds is quite complicated. The interaction between M and BeH_6 is ionic and that between Be and H comprises both ionic and covalent characters. The electronic structure of the complex hydride was investigated by calculating the partial and total density of states, electron charge density distribution; large gaps in the density of states appear at the Fermi energy of $LiBeH_3$, $NaBeH_3$ and $KBeH_3$ indicating that these classes of hydrides are insulators.

Optical properties, including the dielectric function, reflectivity, and absorption coefficient, each as a function of photon energy, are calculated and show an optical anisotropy for $LiBeH_3$ and $KBeH_3$. We have also calculated mechanical properties (elastic constants C_{ij} , bulk modulus B , shear modulus G , Young modulus E and Poisson's ratio ν , acoustic waves velocities and Debye temperature) of three compounds as well as the effect of pressure and temperature on the volume V , bulk modulus B , thermal expansion parameter α , heat capacity (C_V and C_P) and Debye temperature Θ_D . To the best of our knowledge, there is no thermodynamic and optical properties have been reported in the literature.

Keywords: Electronic structure, Crystal structure, hydrides, Thermodynamic properties, Reflectivity, Absorption coefficient.

Résumé

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, électroniques, optiques, élastiques et thermodynamiques des hydrures ternaires $MBeH_3$ ($M = Li, Na$ et K). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Les propriétés structurales telles que le paramètre de maille, le module de compressibilité et sa dérivée sont en bon accord avec les résultats théoriques disponibles. L'interaction de liaison dans ces composés est très compliquée. L'interaction entre M et BeH_6 est ionique, alors qu'elle est partiellement ionique et partiellement covalente entre Be et H . La structure électronique des hydrures complexes est investiguée en calculant la densité d'états totale et partielle et la distribution de densité de charge électronique. De larges bandes interdites (gaps) apparaissent à l'énergie de Fermi pour les trois hydrures, ce qui les classe parmi les isolants.

Les propriétés optiques, incluant la fonction diélectrique, la réflectivité et le coefficient d'absorption sont calculées en fonction de l'énergie du photon et nous observons une anisotropie optique pour $LiBeH_3$ et $KBeH_3$. Nous avons calculé aussi les propriétés élastiques (les constantes élastiques C_{ij} , le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , le module de Young E et le rapport de poisson ν , les vitesses d'ondes acoustiques et la température de Debye Θ_D .) de ces trois composés ainsi l'effet de la pression et de la température sur le volume V , le module de compressibilité B , la capacité calorifique (C_V and C_P), la dilatation thermique α et la température de Debye Θ_D . À notre connaissance, les propriétés thermodynamiques et optiques n'ont pas été rapportées dans la littérature.

Mots-clés: structure électronique, structure cristalline, hydrures, propriétés thermodynamiques, réflectivité, coefficient d'absorption.

ملخص:

قمنا بدراسة نظرية باستعمال تقريب الامواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) في إطار نظرية تابعة الكثافة (DFT) لتحديد الخصائص البنيوية الالكترونية الضوئية المرئية والحرارية للمركبات $MBeH_3$ (M=Li, Na et K) تم حساب كمون التبادل باستعمال التقريب الكثافة المحلية (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA).

إن الخصائص البنيوية مثل ثابت الشبكة معامل الانضغاطية ومشتقته موافقة مع النتائج النظرية المتوفرة. تفاعل ترابط هذه المركبات جد معقد. الترابط بين M و BeH_6 أيوني وبين Be و H تملك خاصية جزء أيوني وجزء تكافئي. وقد بينت دراسة الخصائص الالكترونية وذلك بحساب كثافة الحالات وتوزيع كثافة الكترونات الشحنة أن هذه المركبات تتميز بفجوات طاوية تصنف من العوازل. وتم دراسة الخصائص الضوئية من ثابت العزل الكهربائي الانعكاس ومعامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون الذي يظهر التباين البصري للمركبات $LiBeH_3$ و $KBeH_3$.

وكذلك درسنا الخصائص المرئية لهذه المركبات بالإضافة إلى تأثير الضغط و درجة الحرارة على الحجم، معامل الانضغاط، معامل التمدد الحراري، السعة الحرارية في الضغط الثابت والحجم الثابت ودرجة حرارة ديبيي. الكلمات المفتاحية: الخصائص الالكترونية، التركيب البلوري، هيدريد، الخصائص الترموديناميكية، الانعكاس، معامل الامتصاص.

Liste des Tableaux

Tableau	Titre	Page
III.1	Principales caractéristiques chimiques et physiques de l'hydrogène	45
IV.1	Les valeurs de $R_{mt} * K_{max}$, K_{points} , R_{mt} de Li, Na, K, Be et H de $MBeH_3$ (M=Li, Na et K) dans les phases orthorhombique, cubique et monoclinique.	61
IV.2	Coordonnées des atomes de Li, Na, K, Be et H dans les hydrures $MBeH_3$ (M=Li, Na et K).	61
IV.3	Le paramètre du réseau a, b et c, le module de compressibilité B et sa dérivée B'_0 pour les composés $MBeH_3$ (M=Li, Na et K) comparés à d'autres résultats théoriques.	65
IV.4	Distances et angles interatomiques de l'hydrure $MBeH_3$ (M=Li, Na et K).	69
IV.5	Gaps énergétiques des trois hydrures calculés par la GGA, LDA, EV-GGA et mBJ, et comparés à d'autres valeurs théoriques.	77
IV.6	Valeurs statiques de la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$.	91
IV.7	Valeurs statiques de l'indice de réfraction $n(0)$	96
IV.8	Constantes élastiques pour $MBeH_3$ (M=Li, Na et K) calculées en utilisant la GGA.	117
IV.9	Modules d'élasticité B_V , B_R , B_H , G_V , G_R , G_H , E_V , E_R , E_H , ν_V , ν_R , ν_H pour $MBeH_3$ (M=Li, Na et K) en utilisant GGA.	117
IV.10	vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne (ν_l , ν_t , ν_m en m/s) et température de Debye (θ_D en K) pour $MBeH_3$ (M=Li, Na et K) en utilisant GGA.	117

Liste des Figures

Figure	Titre	Page
I.1	L'organigramme du calcul self consistant de la Théorie de la Fonctionnelle de la densité.	25
II.1	Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions:(a) potentiel total, et (b) potentiel muffin-tin.	29
II.2	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.	30
II.3	les fenêtres d'énergie multiple.	38
II.4	L'organigramme des programmes du code Wien2k.	42
III.1	Principales origines de l'hydrogène produit dans le monde (2006).	46
III.2	Schéma sommaire (a) de la physisorption et (b) de la chimisorption	51
III.3	Hydruure métallique.	52
III.4	Classification périodique des éléments donnant leur électronégativité (échelle de Pauling) et les différents hydruures formés.	53
III.5	Tableau périodique déterminant les éléments de type A (en rouge) et les éléments de type B (en noire).	55
IV.1	La structure cristalline de l'hydruure LiBeH ₃ dans la phase orthorhombique.	62
IV.2	La structure cristalline de l'hydruure NaBeH ₃ dans la phase cubique.	62
IV.3	La structure cristalline de l'hydruure KBeH ₃ dans la phase monoclinique.	62
IV.4	La variation de l'énergie en fonction du volume du composé MBeH ₃ (M=Li, Na et K) calculée par GGA et LDA.	64
IV.5	structure cristalline de MBeH ₃ (M = Li, Na et K): (a) LiBeH ₃ (Pnma), (b) NaBeH ₃ (Pm $\bar{3}$ m) et (c) KBeH ₃ (P2 ₁ /c), (d) et (e) la configuration octaédriques des groupes [BeH ₆] ⁻ dans LiBeH ₃ et NaBeH ₃ et (f) molécule plane dans KBeH ₃ .	68
IV.6	Première zone de Brillouin pour le réseau orthorhombique simple et les points-k de haute symétrie.	72
IV.7	Première zone de Brillouin pour le réseau cubique simple et les points-k de haute symétrie.	72
IV.8	Première zone de Brillouin pour le réseau monoclinique simple et les points-k de haute symétrie.	72
IV.9	Structure de bandes des composés MBeH ₃ (M = Li, Na et K) en utilisant GGA et LDA.	74
IV.10	Structure de bandes des composés MBeH ₃ (M=Li, Na et K) en utilisant EV-GG et mBJ.	76
IV.11	Densité d'états totale et partielle des composés MBeH ₃ (M = Li, Na et K) en utilisant la EV-GGA.	81
IV.12	Densité d'états totale des composés MBeH ₃ (M = Li, Na et K) en utilisant la EV-GGA	82
IV.13	La densité de charge de valence de MBeH ₃ (M=Li, Na, K) calculée par GGA suivant le plan (a) ;(100), (b) ;(110) et (c);(011) respectivement.	84

IV.14	Schéma des différentes étapes de calcul du constant diélectrique complexe.	88
IV.15	Variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé LiBeH_3 calculée par les approximations EV-GGA et mBJ.	92
IV.16	Variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé NaBeH_3 calculée par les approximations EV-GGA et mBJ.	93
IV.17	Variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé KBeH_3 calculée par les approximations EV-GGA et mBJ.	94
IV.18	Variation de l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour le composé LiBeH_3 calculée par les approximations EV-GGA et mBJ.	97
IV.19	Variation de l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour le composé NaBeH_3 calculée par les approximations EV-GGA, mBJ.	98
IV.20	Variation de l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour le composé KBeH_3 calculée par les approximations EV-GGA, mBJ.	99
IV.21	Spectres de réflectivité du composé MBeH_3 (Li, Na et K) calculée par les approximations EV-GGA, mBJ.	101
IV.22	Spectres d'absorption optique du composé MBeH_3 (M=Li, Na et K) calculée par les approximations EV-GGA, mBJ.	102
IV.23	Axes de coordonnées pour la description d'un état déformé élastique.	104
IV.24	Contraintes s'appliquant sur les facettes d'un cube	106
IV.25	Variation du volume en fonction de la température et de la pression pour MBeH_3 (M=Li, Na et K) calculée par GGA.	125
IV.26	Variation du module de compressibilité en fonction de la température et de la pression pour MBeH_3 (M=Li, Na et K) calculée par GGA.	126
IV.27	Variation de la température de Debye en fonction de la température et de la pression pour MBeH_3 (M=Li, Na et K) calculée par GGA.	127
IV.28	Variation de la capacité calorifique à volume constante C_V en fonction de la température et de la pression pour MBeH_3 (M=Li, Na et K) calculée par GGA.	131
IV.29	Variation de la capacité calorifique à pression constante C_p en fonction de la température et de la pression pour MBeH_3 (M=Li, Na et K) calculée par GGA.	132
IV.30	Variation de l'entropie S en fonction de la température et de la pression pour MBeH_3 (M = Li, Na et K) calculée par GGA.	133
IV.31	Variation de coefficient de dilatation thermique α en fonction de la température et de la pression pour MBeH_3 (M = Li, Na et K) calculée par GGA.	134

Electronic structure, optical and thermodynamic properties of ternary hydrides $M\text{BeH}_3$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{and K}$)

Dj Guendouz, Z. Charifi, H. Baaziz, T. Ghellab, N. Arikani, Ş. Uğur, and G. Uğur

Abstract: Electronic band structure, optical and thermodynamic properties of ternary hydrides $M\text{BeH}_3$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{and K}$) were studied using ab initio density functional theory (DFT). The effect of the adopted approximation to the exchange-correlation functional of the DFT is explicitly investigated by considering four different expressions of two different classes (local-density approximation and generalized-gradient approximation). The calculated magnitude of B classifies $M\text{BeH}_3$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{and K}$) as easily compressible materials. The bonding interaction in these compounds is quite complicated. The interaction between M and BeH_6 is ionic and that between Be and H comprises both ionic and covalent characters. The electronic structure of the complex hydride was investigated by calculating the partial and total densities of states, and electron charge density distribution. Large gaps in the density of states appear at the Fermi energy of LiBeH_3 , NaBeH_3 , and KBeH_3 indicating that these classes of hydrides are insulators. Optical properties, including the dielectric function, reflectivity, and absorption coefficient, each as a function of photon energy, are calculated and show an optical anisotropy for LiBeH_3 and KBeH_3 . Through the quasi-harmonic Debye model, in which the phononic effects are considered, temperature dependence of volume $V(T)$, bulk modulus $B(T)$, and thermal expansion coefficient $\alpha(T)$, constant-volume and constant-pressure specific heat (C_v and C_p) and Debye temperature Θ_D , the entropy S , and the Grüneisen parameter γ were calculated at wide pressure and temperature ranges. The principal aspect of the obtained results is the close similarity of $M\text{BeH}_3$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{and K}$) compounds.

Key words: electronic structure, crystal structure, hydrides, thermodynamic properties, reflectivity, absorption coefficient.

Résumé : Nous utilisons la méthode ab initio de la fonctionnelle de densité (DFT) pour étudier la structure des bandes électroniques et les propriétés optiques et thermodynamiques d'hydrides ternaires $M\text{BeH}_3$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$ et K). Nous étudions systématiquement l'effet de l'approximation adoptée pour la fonctionnelle DFT d'échange-corrélation, en considérant quatre différentes expressions de deux classes différentes : l'approximation locale de densité et l'approximation de gradient généralisé. La magnitude calculée de B classe ces hydrides parmi les matériaux compressibles. L'interaction de liaison dans ces composés est très compliquée. L'interaction entre M et BeH_6 est ionique, alors qu'elle est partiellement ionique et partiellement covalente entre Be et H . La structure électronique est investiguée en calculant la densité partielle et totale d'états et la distribution de densité de charge électronique. De larges bandes interdites (gaps) apparaissent à l'énergie de Fermi pour les trois hydrides, ce qui les classe parmi les isolants. Les propriétés optiques, incluant la fonction diélectrique, la réflectivité et le coefficient d'absorption sont calculées en fonction de l'énergie du photon et nous observons une anisotropie optique pour LiBeH_3 et KBeH_3 . Via le modèle de Debye quasi-harmonique qui tient compte de l'effet des phonons, nous évaluons, sur de larges bandes de pression et de température, la dépendance en température du volume $V(T)$, du module de compressibilité volumique $B(T)$ et du coefficient d'expansion thermique $\alpha(T)$ et calculons les capacités calorifiques à température et à pression constantes C_v et C_p , la température de Debye Θ_D , l'entropie S et le paramètre γ de Grüneisen. De ce côté, ces trois hydrides sont similaires. [Traduit par la Rédaction]

Mots-clés : structure électronique, structure cristalline, hydrides, propriétés thermodynamiques, réflectivité, coefficient d'absorption.

1. Introduction

It is widely believed that within a few decades hydrogen will become the fuel that powers portable devices and most vehicles, and will become the means of storing and transporting energy. But because it is very difficult to store it, its use as fuel is limited. Hydrogen can be stored as a compressed gas or as a liquid in suitable containers. Metal and complex hydrides represent an alternative and exciting mode of hydrogen storage that is safer than compressing gas or liquid storing. This form of storage has received growing attention in the last years [1–4].

Hydrides have been intensively investigated because of their potential application as hydrogen storage compounds [5], superconductivity candidates [6], and semiconducting materials [7]. The hydrogen density in metal hydrides is very high; indeed, higher in some hydrides than in liquids or even in solid hydrogen [8]. Nowadays, because of their low weight and high hydrogen content, high volumetric and gravimetric densities, and good hydrogen absorption and desorption kinetics under operation conditions, hydrides have been intensively investigated both theoretically and experimentally as a hydrogen storage material. To achieve

Received 3 May 2016. Accepted 23 June 2016.

Dj. Guendouz, Z. Charifi, and H. Baaziz. Department of Physics, Faculty of Science, University of M'sila, 28000 M'sila, Algeria.

T. Ghellab. Department of Physics, Faculty of Science, University of M'sila, 28000 M'sila, Algeria; Department of Physics, Faculty of Science, University of Batna, 05000 Batna, Algeria.

N. Arikani. Science Education Department, Education Faculty, Ahi Evran University, 40100 Kirsehir, Turkey.

Ş. Uğur and G. Uğur. Department of Physics, Faculty of Science, Gazi University 06500 Ankara, Turkey.

Corresponding author: Z. Charifi (email: charifizoulikha@gmail.com).

Copyright remains with the author(s) or their institution(s). Permission for reuse (free in most cases) can be obtained from [RightsLink](#).

hydrogen release without excessive heating, useful hydrides should not be too stable and ought to have a high hydrogen-to-metal ratio.

At moderate temperatures and pressures, complex hydrides have higher hydrogen-storage capacity and lower cost than intermetallic hydride. Because of the high hydrogen content of these hydrides, interest in these compounds has grown considerably. Theoretical studies on chemical bonding, electronic structure, high pressure, and ground-state properties of complex and metal hydrides are reported [9]. The site preference of hydrogen in metals, intermetallics, and also alloys was predicted by Ravindran et al. [9] using the electron localization function. The site preference rule is a new semi-empirical rule that has also been developed for hydrogen occupation in metal matrices. According to this rule, hydrogen favors occupying the interstitial sites where electrons have comparatively more nonbonding localized character than other possible sites in metal matrices and intermetallic. The theoretically calculated interatomic H–H separations in $M\text{NiInH}_{1.333}$ ($M = \text{La, Ce, Nd}$) hydrides is found to violate the “2 Å rule” for H–H distance in metal hydrides [10]. This rule states that the bond length H–H in a metal hydride has to exceed 2 Å [11]. A nonmetallic, complex hydride, such as K_2ReH_9 [8, 12] or Th_2AlH_4 [13], has been reported to violate this rule, with an H–H bond length of 1.87 Å for the first compound and closest H–H distance of around 1.95 Å for Th_2AlH_4 . Compounds crystallizing in the ZrNiAl-type phase $\text{CeNiInD}_{1.236}$, $\text{NdNiInD}_{1.192}$, and $\text{LaNiInD}_{1.225}$ are examples of the violation of this rule with very short D–D bond lengths varying from 1.5–1.6 Å [14].

LiBeH_3 and Li_2BeH_4 have previously been proposed as candidates for high-temperature superconductivity because the positions of hydrogen atoms in the respective crystal structures may lead to the formation of hydrogen atom-based conduction bands [15]. Complex hydrides form a new class of reversible hydrides that has not been fully explored. The complete comprehension of the physical properties of hydrides is a key parameter to investigate and design new hydrogen-storage compounds. Although the structural and electronic properties of hydrides, and especially of LiBeH_3 [15–24] have been investigated, to the best of our knowledge no thermodynamic or optical properties have been reported in the literature. Based on total energy studies, we present results on $M\text{BeH}_3$ ($M = \text{Li, Na, and K}$) complex hydrides.

The theoretical computational details are provided in Sect. 2; the results discussed in this paper are obtained using density-functional theory (DFT) and are presented in Sect. 3.1, 3.2, 3.3, and 3.4. Our ground-state, zero-temperature results for $M\text{BeH}_3$ ($M = \text{Li, Na, and K}$) complex hydrides are displayed in Sect. 3; the crystal structure of $M\text{BeH}_3$ ($M = \text{Li, Na, and K}$) compounds and their bonds are described in Sect. 3.1; the electronic properties in terms of band structures, density of states (DOS), and charge density in Sect. 3.2; optical properties are presented in Sect. 3.3. The lattice thermal properties, such as entropy S , thermal expansion α , and specific heat at constant volume and pressure C_v and C_p as obtained from the non-equilibrium Gibbs energy are presented in Sect. 3.4 and finally, conclusions are drawn in Sect. 4.

2. Computational approach and details

The wien2k [25] ab initio simulation package, which is the implementation of the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method, was used for the total energy calculations. Owing to the difficulties associated with the determination of the atomic positions of hydrogen in intermetallic matrices by X-ray diffraction methods [26] and the complex structural arrangements, the structural information on hydrides is very restricted.

Therefore, we determine atomic positions and total energies for the considered structures of LiBeH_3 , NaBeH_3 , and KBeH_3 hydrides through full geometry optimizations.

The exchange-correlation potential was described within local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA) parametrized by Perdew, Burke, and Ernzerhof [27]. Furthermore, the Engel–Vosko (EV-GGA) approach [28] and the modified Becke–Johnson potential (mBJ) [29], which serve to optimize the corresponding potential, are used for the electronic and optical properties. The spherical harmonic expansion is used inside the muffin-tin sphere, and the plane wave basis set is chosen outside the sphere. Inside the atomic spheres, the charge density and the potential are expanded in spherical harmonics up to $l_{\text{max}} = 10$. The density-plane-wave cutoff is $R_{\text{mt}}K_{\text{max}} = 7$, while the potential cutoff extends up to 12, so no shape approximation to the potential is necessary. The R_{mt} is taken to be 1.0–1.4 atomic units (a.u.) for Be, H, and M ($M = \text{Li, Na, and K}$) atoms. Brillouin zone (BZ) integrations within the self-consistency cycles were performed via a tetrahedron method [30, 31] using 100, 35, and 105 k points in the irreducible BZ for orthorhombic, cubic, and monoclinic structures, respectively. For the calculation of the electronic and optical properties, a dense mesh of uniformly distributed k points is required. Hence, the BZ integration was performed using 245 k points in the irreducible BZ for orthorhombic, 165 k points for cubic, and 180 k points for monoclinic phases of $M\text{BeH}_3$ ($M = \text{Li, Na, K}$) compounds. When the energy difference was less than 0.1 mRy, convergence was assumed. The atoms are relaxed towards equilibrium until the Hellmann–Feynman forces are less than $10^{-3} \text{ eV}\text{Å}^{-1}$.

The calculations of the dielectric functions involve the energy eigenvalues and electron wave functions. The interband contribution to the imaginary part $\varepsilon_2(\omega)$ of the dielectric function is given by the following [32] for the cubic phase:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{8}{3\pi\omega^2} \sum_{mn'} \int_{\text{BZ}} |P_{mn'}(\mathbf{k})|^2 \frac{dS_{\mathbf{k}}}{|\nabla_{\mathbf{k}}\omega_{mn'}(\mathbf{k})|} \quad (1)$$

in Rydberg atomic units with $e^2 = 1/m = 2$ and $\hbar = 1$.

Here $\omega_{mn'}(k)$ is the photon energy (Ry); $P_{mn'}(k)$ are the dipolar matrix elements between initial $|nk\rangle$ and final $|n'k\rangle$ states with eigenvalues $E_n(k)$ and $E_{n'}(k)$, respectively; $\omega_{mn'}(k)$ is the energy difference

$$\omega_{mn'}(k) = E_n(k) - E_{n'}(k)$$

and $S_{\mathbf{k}}$ is a constant energy surface

$$S_{\mathbf{k}} = \{\mathbf{k}; \omega_{mn'}(k) = \omega\}$$

The real part $\varepsilon_1(\omega)$ can be estimated from $\varepsilon_2(\omega)$ using the Kramers–Kronig expressions and is given in ref. 33.

The reflectivity $R(\omega)$, the absorption coefficient $I(\omega)$, refractive index $n(\omega)$, and extinction coefficient $k(\omega)$ in the crystal are related to the reflectivity at normal incidence by [34],

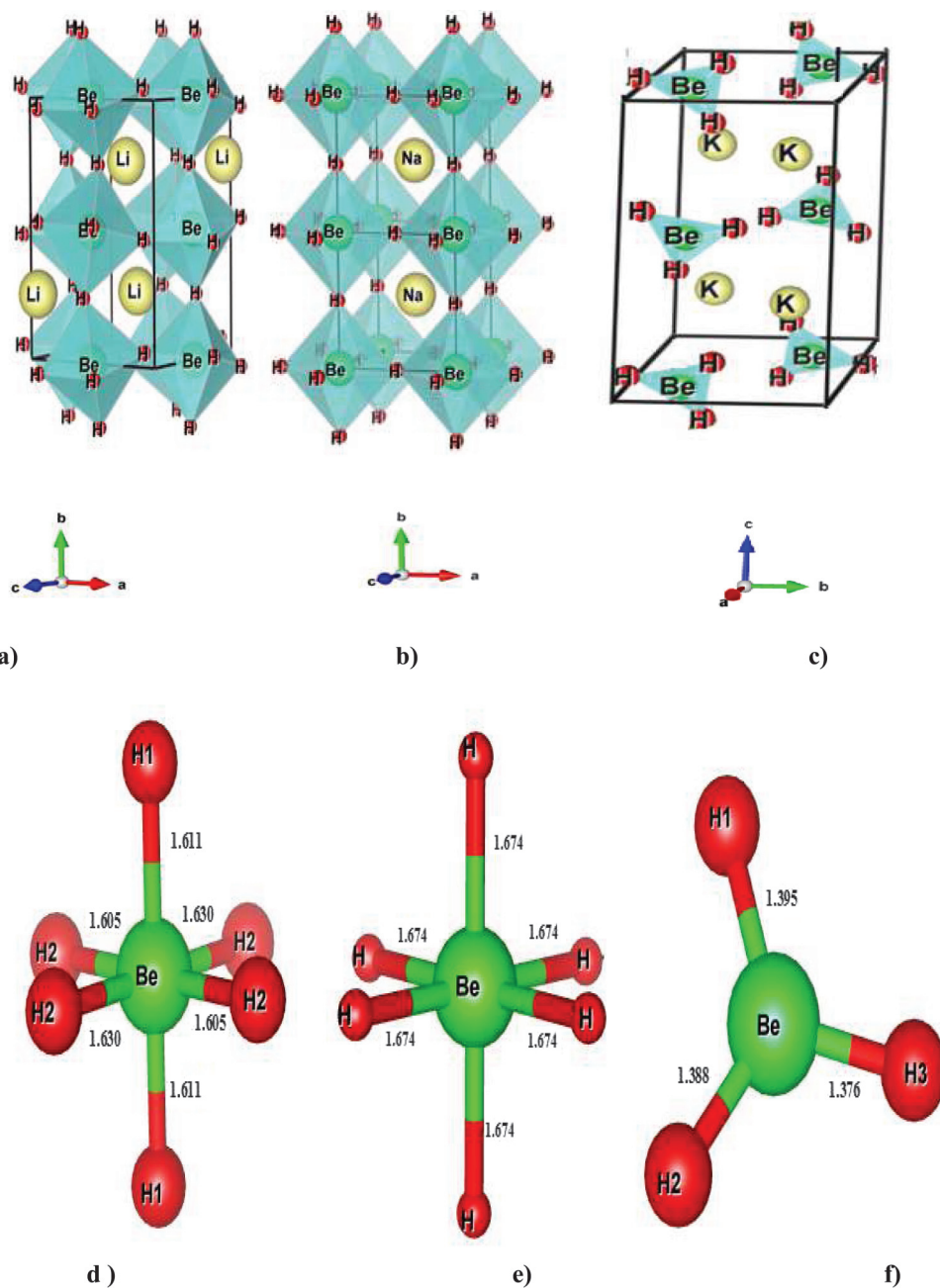
$$R(\omega) = \frac{n + ik - 1}{n + ik + 1} \quad (2)$$

$$I(\omega) = \sqrt{2\omega} \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (3)$$

$$k(\omega) = \frac{I(\omega)}{2\omega} \quad (4)$$

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (5)$$

Fig. 1. Crystal structure of $M\text{BeH}_3$ ($M = \text{Li, Na, and K}$): (a) LiBeH_3 (space group: Pnma), (b) NaBeH_3 ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$: space group); and (c) KBeH_3 ($\text{P2}_1/\text{c}$ space group), (d) and (e) octahedral configuration of $[\text{BeH}_6]^-$ groups in LiBeH_3 and NaBeH_3 ; and (f) planar BeH_3 molecules in KBeH_3 . [Colour online.]



For other phases, we used similar formulas to calculate the optical functions.

To calculate high- T properties, we employed quasi-harmonic GIBBS2 code. In this approximation, the non-equilibrium Gibbs energy is given by [35, 36]

$$G^*(x, V; P, T) = E_{\text{sta}}(x, V) + PV + F_{\text{vib}}^*(x, V; T) + F_{\text{el}}^*(x, V; T) \quad (6)$$

which is a function of (V, P, T) , where E_{sta} is the static energy; F_{vib}^* is the non-equilibrium vibrational Helmholtz free energy; and the electronic free energy is described by F_{el}^* .

The vibrational contribution is written in terms of the Debye model as:

$$F_{\text{vib}}^* = \int_0^{\infty} \left[\frac{\omega}{2} + k_{\text{B}}T \ln(1 - e^{-\omega/k_{\text{B}}T}) \right] g(\omega) d\omega \quad (7)$$

where $g(\omega)$ is the phonon DOS and ω is the vibrational frequency.

Other thermodynamic properties, namely, entropy S , heat capacity C_v , the thermal expansion coefficient α , and Grüneisen parameter γ are calculated using the following relations:

Table 1. Calculated atom positions of MBeH₃ (M = Li, Na, and K) with LDA and GGA approximations.

Compound	Atomic position	
	GGA	LDA
LiBeH ₃ (Pnma)	Li(4c): 0.4500, 3/4, 0.4897 (0.4500, 3/4, 0.4897) [22]	Li(4c): 0.4500, 3/4, 0.4897
	Be(4b): 0.0, 0.0, 1/2 (0.0, 0.0, 1/2) [22]	Be(4b): 0.0, 0.0, 1/2
	H1(4e): 0.9835, 1/4, 0.4305 (0.9835, 1/4, 0.4305) [22]	H1(4e): 0.9835, 1/4, 0.4305
	H2(8d): 0.7083, 0.9644, 0.2895 (0.7083, 0.9644, 0.2895)	H2(8d): 0.7083, 0.9644, 0.2895
NaBeH ₃ (Pm $\bar{3}$ m)	Na(1b): 1/2, 1/2, 1/2 (1/2, 1/2, 1/2) [22]	Na(1b): 1/2, 1/2, 1/2
	Be(1a): 0, 0, 0 (0, 0, 0) [22]	Be(1a): 0, 0, 0
	H(3d): 0, 0, 1/2 (0, 0, 1/2) [22]	H(3d): 0, 0, 1/2
KBeH ₃ (P2 ₁ /c)	K(4e): 0.7639, 0.7444, 0.7835 (0.76352, 0.7448, 0.7832) [22]	K(4e): 0.76391, 0.74442, 0.78352
	Be (4e): 0.7489, 0.2536, 0.0019 (0.7492, 0.2534, 0.0021) [22]	Be (4e): 0.74894, 0.25362, 0.00193
	H1 (4e): 0.6148, 0.3257, 0.8594 (0.6158, 0.3263, 0.8605) [22]	H1 (4e): 0.61485, 0.32571, 0.85942
	H2(4e): 0.8610, 0.4273, 0.1036 (0.8609, 0.4262, 0.1037) [22]	H2(4e): 0.86101, 0.42732, 0.10364
	H3 (4e): 0.7840, 0.0096, 0.0367 (0.7832, 0.0100, 0.0362) [22]	H3 (4e): 0.78403, 0.00961, 0.03676

$$S = S[V(P, T), T] = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \sum_j \left[-k_B \ln(1 - e^{-\omega_j/k_B T}) + \frac{\omega_j}{T} \frac{1}{e^{\omega_j/k_B T} - 1} \right] \quad (8)$$

$$C_v = C_v[V(P, T), T] = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \sum_j C_{v,j} = \sum_j k_B \left(\frac{\omega_j}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{-\omega_j/k_B T}}{[e^{-\omega_j/k_B T} - 1]^2} \quad (9)$$

$$\alpha = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{\gamma C_v}{VB_T} \quad (10)$$

$$\gamma = -\frac{\partial \ln \Theta_D}{\partial \ln V} \quad (11)$$

3. Results and discussion

3.1. Equilibrium structural parameters

Complex hydrides MBeH₃ (M = Li, Na, and K) stabilize in different crystal structures: LiBeH₃ in orthorhombic phase (space group: Pnma); NaBeH₃ in cubic phase (Pm $\bar{3}$ m space group); and KBeH₃ in monoclinic phase (P2₁/c space group), as shown in Fig. 1. It is noteworthy that, moving from Li to K along the studied series, the structural arrangement varies from orthorhombic-cubic to monoclinic.

Overhauser suggested a provisional modified perovskite structure with a lattice parameter of about 5.09 Å for LiBeH₃ [37]. Later on this super-structure was discovered to be incorrect [15]. Exact structural investigations of hydrides have been restricted due generally to complicated structural arrangements and difficulties in the determination of hydrogen atomic positions by neutron diffraction studies and X-ray diffraction methods. So we relaxed the atomic positions; this relaxation lowered the total energy. The calculated atomic positions (Table 1) for each compound using both LDA and GGA approximations are in excellent accordance with the data reported in ref. 22.

We calculated the total energy as a function of unit cell volume for different volumes and fitted the data to the universal equation of state [38] and thus obtained the equilibrium lattice constants *a*, *b*, and *c*, bulk moduli (*B*) and its pressure derivatives (*B'*) for MBeH₃ (M = Li, Na, and K) compounds. The ground state structural parameters are given in Table 2 and are compared with previous works [22, 23]. No experimental results are available for these hydrides.

It is clearly seen that the bulk modulus decreases from Li to Na to K in MBeH₃ (M = Li, Na, and K) compounds, whereas, calculated unit-cell volume per formula unit using the GGA approximation increases gradually from 31.59 to 37.53 to 82.73 Å³ respectively. From orthorhombic, cubic to monoclinic structure, a large vol-

Table 2. Calculated lattice constants, *a*, *b*, and *c* (Å); bulk modulus, *B* (GPa); and pressure derivative, *B'*, at equilibrium volume using LDA and GGA compared to other works of MBeH₃ (M = Li, Na, and K) compounds.

Compound (structure type; space group)	Value calculated	This work		GGA	
		GGA	LDA	[22]	[23]
LiBeH ₃ (NaCoF ₃ ; Pnma)	<i>a</i>	4.5232	4.4595	4.5361	—
	<i>b</i>	6.3207	6.4595	6.2992	—
	<i>c</i>	4.4205	4.4242	4.4104	—
	<i>b/a</i>	1.3974	1.4485	1.3887	—
	<i>c/a</i>	0.9773	0.9921	0.9723	—
	<i>B</i> (GPa)	65.2	70.2	63.1	—
	<i>B'</i> ₀	3.2	3.2	3.5	—
NaBeH ₃ (CaTiO ₃ ; Pm $\bar{3}$ m)	<i>a</i>	3.3480	3.2801	3.3189	—
	<i>B</i> (GPa)	58.2	65.0	62.7	—
	<i>B'</i> ₀	3.6	3.4	3.5	—
KBeH ₃ (CaCO ₃ (II); P2 ₁ /c)	<i>a</i>	7.1085	6.9362	7.0850	7.362
	<i>b</i>	5.4735	5.5628	5.5621	5.779
	<i>c</i>	8.9204	8.7382	8.9483	9.297
	<i>b/a</i>	0.7699	0.8020	0.7850	0.7849
	<i>c/a</i>	1.2548	1.2598	1.2629	1.2628
	β	107.54	107.44	107.45	106.7
	<i>B</i> (GPa)	21.1	23.5	10.9	8.56
	<i>B'</i> ₀	3.9	3.5	5.2	5.9

ume increase is calculated using GGA (LDA). The computed deviations of volume from those reported by Vajeeston et al. [22] calculated using GGA are found to be 0.29%, 2.65%, and 1.62% for LiBeH₃, NaBeH₃, and KBeH₃, respectively.

The studied materials show small bulk modulus in the ground state phase compared with metal hydrides indicating that MBeH₃ (M = Li, Na, and K) are soft compounds, so they are easily compressible. The bulk modulus for KBeH₃ is smaller than for LiBeH₃ and NaBeH₃ compounds, which is accompanied by a large equilibrium volume. This makes KBeH₃ the softest among all the studied compounds. The soft character of MBeH₃ (M = Li, Na, and K) compounds arises from the weaker bonding interaction between M and Be. Also, because of the soft nature, the destabilization of some hydrogen atoms from the matrix may be feasible, whereas, the Be–H bonds are likely to be strong.

The orthorhombic phase of LiBeH₃ consists of slightly distorted BeH₆ corner-sharing octahedra. The calculated Be–H distances within the octahedra vary from 1.605 to 1.630 Å (Fig. 1d) and the H–Be–H bond angles vary from 88.13° to 91.86°. The Li atom is

surrounded by eight H atoms and the calculated Li–H distance varies between 1.971 and 2.173 Å. In NaBeH₃, Na is surrounded by 12 H in cuboctahedral coordination at a distance of 2.367 Å. Be is octahedrally coordinated to six H at a distance of 1.674 Å as presented in Fig. 1e. H atom is surrounded by two Be and four Na, and the shortest H–H separation is 2.376 Å. The bond lengths in NaBeH₃ are shorter than those found in KBeH₃ and longer than those of LiBeH₃.

KBeH₃ exists in the monoclinic structure with *P*₂₁/*c* symmetry, consists of distorted planar BeH₃ molecules (see Fig. 1f), which are linked by alkali K atoms. The Be–H average distance is about 1.386 Å, which is much smaller than that in LiBeH₃ and NaBeH₃ hydrides. It is clearly seen that the volume of the octahedra is increased when we move from LiBeH₃ (5.62 Å³) to NaBeH₃ (6.25 Å³) compound, and the average bond lengths increases from 1.615 to 1.674 Å.

The computed *M*–H, Be–H, and H–H separations and the bond angles are displayed in Table 2 and compared with the theoretically available values [22]. For the compounds under consideration, H–H separations are greater than 2 Å. This result follows the empirical rule for metal hydrides. Analysis of Table 3 shows that Be–H bonds seem to be affected by the geometry of the atomic arrangements in MBeH₃ (*M* = Li, Na, and K) hydrides. The angle H–Be–H is found to vary from 88.13° to 92° in LiBeH₃ and 90.0° in NaBeH₃, and it is about 120° in KBeH₃. Our investigation of the structure of MBeH₃ (*M* = Li, Na, and K) reveals that the [BeH₆][−] group possesses an ideal octahedral geometry in NaBeH₃ and a distorted one in LiBeH₃. Using Pauling electronegativities [39], we calculated the electronegativity difference between Li, Na, K, and each other element in the studied materials. They are found to be 0.59, 0.63, and 1.22 for Li–Be, Be–H, Li–H bonds, respectively, in LiBeH₃; 0.64, 0.63, and 1.27 for Na–Be, Be–H, and Na–H bonds, respectively, for NaBeH₃; and 0.75, 0.63, and 1.38 for K–Be, Be–H, and K–H for KBeH₃, respectively. The increase of the electronegativity difference from 0.59 for Li–Be to 0.64 for Na–Be to 0.75 for K–Be in one hand, and from 1.22 for Li–H to 1.27 for Na–H to 1.38 for K–H leads to an increase in the ionic character of the bonding in MBeH₃ (*M* = Li, Na, and K) hydrides.

The shared structural characteristics for the LiBeH₃ and NaBeH₃ phases is the octahedral BeH₆ unit and a very similar bonding situation. The interaction between *M* and BeH₆ in LiBeH₃ and NaBeH₃ is basically ionic. More specifically, we see the Be–H interaction within the BeH₆ octahedra as ionic-covalent and that between *M* and H as more purely ionic.

3.2. Electronic structure: band structure, DOS, and charge density

The energy bands of MBeH₃ (*M* = Li, Na, and K) compounds are plotted in Fig. 2 along several high-symmetry directions of the irreducible wedge of the BZ. Figure 2 shows that all compounds have an insulator character with finite band gaps (*E_g*). An indirect gap of 2.28 eV obtained by GGA appears between U and Γ for LiBeH₃, 0.94 eV between X and R for NaBeH₃, and a direct gap Γ–Γ (3.19 eV) for KBeH₃, which is consistent with the previous calculated results 2.26, 1.79, and 3.44 eV [22]. The insulating behavior of these materials can be explained as follows: in each formula unit, one electron from *M* fills one of the three originally half-filled H-*s* orbitals, and the other two are filled by electrons from Be, resulting in a complete filling of the valence band (VB) and accordingly an insulating behavior.

If one replaces the Li atom with Na, we found that the band gap value decreases; the same behavior is observed in MBH₄ (*M* = Cs, Li) [40], however, replacing Na with K atoms, it is clearly seen that the gap increases. Whereas earlier theoretical electronic structure investigation [22] reported a band gap for NaBeH₃ lower than our calculated gap using the GGA approximation. Generally speaking, hydrides are insulators with a large fundamental band gap, such as LiH [41], MgH₂ [42], BeH₂ [5], and Ca(AlH₄)₂ [43]. It was found that

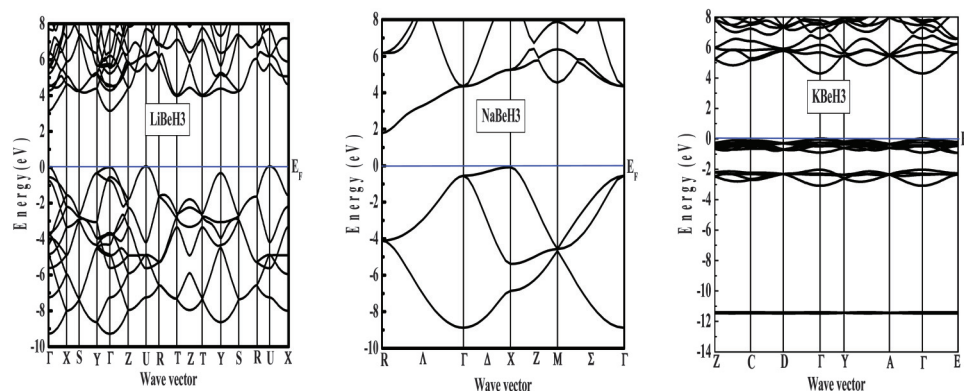
Table 3. Calculated interatomic distances (Å) and bond angles (deg) in MBeH₃ (*M* = Li, Na, K) compounds.

Compound	Atom	This work			
		GGA	LDA	GGA [22]	
LiBeH ₃ (Pnma)	Li-H1	1.971(x1)	1.965(x1)	—	
		1.992(x1)	1.972(x1)	—	
		1.996(x2)	2.007(x2)	—	
	Li-H2	2.134(x2)	2.146(x2)	—	
		2.173(x2)	2.203(x2)	—	
		2.577(x2)	2.576(x2)	—	
	Li-Be	2.689(x2)	2.711(x2)	—	
		2.763(x2)	2.785(x2)	—	
		2.947(x2)	2.937(x2)	—	
		Be-H2	1.605(x2)	1.598(x2)	—
			1.630(x2)	1.616(x2)	—
			1.611(x2)	1.645(x2)	—
	Be-H1	2.260(x2)	2.274(x2)	—	
		2.279(x2)	2.290(x2)	—	
		2.289(x2)	2.302(x2)	—	
	H1-H2	2.304(x2)	2.311(x2)	—	
		2.287(x2)	2.257(x2)	—	
		2.288(x2)	2.290(x2)	—	
H2-H2	88.13(x2)	87.87(x2)	—		
	89.81(x2)	89.42(x2)	—		
	90.18(x2)	90.57(x2)	—		
	H2-Be-H1	91.86(x2)	92.12(x2)	—	
		89.95(x2)	90.82(x2)	—	
		90.04(x2)	89.17(x2)	—	
NaBeH ₃ (Pm $\bar{3}$ m)	Na-H	2.367(x12)	2.319(x12)	2.31	
	Na-Be	2.899(x8)	2.840(x8)	—	
	Be-H	1.674(x6)	1.640(x6)	1.63	
	H-H	2.367(x8)	2.319(x8)	2.31	
	H-Be-H	90.0	90.0	—	
	KBeH ₃ (P2 ₁ /c)	K-H1	2.646(x1)	2.588(x1)	—
2.696(x1)			2.713(x1)	—	
2.635(x1)			2.627(x1)	—	
K-H2		2.717(x1)	2.667(x1)	—	
		2.643(x1)	2.617(x1)	—	
		2.656(x1)	2.629(x1)	—	
K-H3		3.338(x1)	3.337(x1)	—	
		3.414(x1)	3.353(x1)	—	
		3.420(x1)	3.437(x1)	—	
		3.686(x1)	3.682(x1)	—	
		3.702(x1)	3.689(x1)	—	
		3.765(x1)	3.705(x1)	—	
K-Be		1.395	1.371	—	
		1.388	1.384	—	
		1.376	1.394	—	
		2.384	2.367	—	
		2.406	2.405	—	
		2.412	2.419	—	
H3-Be-H1	120.70	120.79	—		
	120.09	118.40	—		
	118.97	120.59	—		

the band gap value varies between 5.5 eV for CsBH₄ and 7.0 eV for LiBH₄ [40]. The band structure and electron DOS of light metal hydrides LiBeH₃ with a perovskite phase is calculated using the linear combination of muffin-tin orbitals method. A large gap in the DOS appears at the Fermi energy of LiBeH₃ of about 1.5 eV [6].

The band gap values for solids calculated using first principle methods are systematically underestimated. Such distinctions possibly originate from the use of LDA- or GGA-based exchange-correlation functionals. One of the ways to overcome the DFT deficiency is to use EV-GGA and the mBJ approximations. The EV-GGA has been designed by optimizing the exchange potential rather than using *E_{xc}* [28]. Calculations are carried out using GGA,

Fig. 2. Band structure along the symmetry lines of the BZ for $M\text{BeH}_3$ ($M = \text{Li, Na, and K}$) compound. The position of the Fermi level is shown by the horizontal line. [Colour online.]



EV-GGA, and mBJ because the EV-GGA has been shown in several cases to give band gaps in good agreement with experiment [44, 45]. The band structure calculated using GGA, EV-GGA, and mBJ for the compounds under consideration was similar except for the value of the band gap, which was higher within the EV-GGA and larger using mBJ. The band gap values are listed in Table 4. For $M\text{BeH}_3$ ($M = \text{Li, Na, and K}$), no experimentally measured band gap values are available in the literature.

The total and partial DOS at the equilibrium volumes for the ground-state phases of $M\text{BeH}_3$ ($M = \text{Li, Na, and K}$) compounds are displayed in Fig. 3. For LiBeH_3 and NaBeH_3 , it is appropriate to divide the DOS into two regions: the first, VB from about -9 to E_F with hybridized H-s, Be-s, and Li-s, and Na-s, p states; and the second, (above E_F) with unoccupied states. Another common feature is that in the VB region, the DOS is mainly composed of overlapping H-s and Be-s, p states while the contribution from Li-s, p states is much smaller. This feature suggests a predominantly ionic interaction between Li^+ cations and the $[\text{BeH}_6]^{-1}$ anion complexes, while the bonding within the planar BeH_3 molecules is largely covalent. An analysis of Fig. 3 reveals that the upper VBs dominantly consist of H-s states; there are small contributions from Na-s, p and Be-s, Li-s states. This demonstrates that valence electrons are transferred from Li, Be, and Na sites to H sites in LiBeH_3 and NaBeH_3 .

Upon moving from LiBeH_3 , NaBeH_3 to KBeH_3 , the calculated DOSs are significantly changed. The VB region is relatively broad for LiBeH_3 , NaBeH_3 and it systematically narrows for KBeH_3 (see Fig. 3). This may be due to the decrease in the coordination number of Be and also the decrease in Be-H bond length, where, in LiBeH_3 and NaBeH_3 , Be atoms are coordinated by hydrogen octahedrally, whereas in KBeH_3 hydrides the coordination of Be by hydrogen is almost planar. According to Fig. 4, the width of the VB is 9.2 and 8.2 eV in LiBeH_3 and NaBeH_3 , respectively. The increased width of VB in LiBeH_3 is due to the reduction in the Be-H bond length (see Fig. 1). The VB is divided into two sub-bands for KBeH_3 , the split region being very narrow. A similar feature is observed for LiAlH_4 [46].

The electronic charge density can provide useful information about the bonding properties of $M\text{BeH}_3$ ($M = \text{Li, Na, and K}$). We investigated the two-dimensional (2D) electronic charge density contours in the (100), (110), and (011) planes of $M\text{BeH}_3$ ($M = \text{Li, Na, and K}$) to analyze the origin of chemical bonds between all atoms M-Be, Be-H, and M-H.

Figures 4a, 4b, and 4c present the contour plots of the total valence charge distribution at the Li, Na, K, Be, and H sites, from which it is evident that the highest charge density resides in the immediate vicinity of the nuclei. Moreover, the spherical charge distribution shows that the bonding between Na-H and Be-H

Table 4. Calculated $\epsilon_1(0)$ and E_g of $M\text{BeH}_3$ ($M = \text{Li, Na, K}$) compounds within LDA, GGA, EVGGA, and mBJ.

Compound	GGA	LDA	EV-GGA	mBJ	Ref. 22
LiBeH_3					
E_g (eV)	2.28	2.10	3.08	3.95	2.26
ϵ_{1xx}	5.84	6.26	4.33	3.76	—
ϵ_{1yy}	5.86	6.73	4.33	3.75	—
ϵ_{1zz}	5.77	6.25	4.29	3.73	—
NaBeH_3					
E_g (eV)	0.94	0.82	1.87	3.22	1.79
ϵ_{1xx}	5.26	5.73	3.95	3.89	—
KBeH_3					
E_g (eV)	3.19	2.77	4.26	6.33	3.44
ϵ_{1xx}	2.38	2.58	1.15	1.82	—
ϵ_{1yy}	2.39	2.60	1.15	1.84	—
ϵ_{1zz}	2.38	2.59	1.15	1.82	—

have mainly ionic natures in NaBeH_3 . A small covalency is present between Be and H. On the other hand, in the case of LiBeH_3 , the charge-density map (Fig. 4a) shows significant covalent nature for the Li-H bond, and distinctly ionic character for Be. The nature of charge distribution seen in Fig. 4c for KBeH_3 appears to be typical of covalent compounds. The bonding between K-H shows ionic features because of the large electronegativity difference between K (0.82) and H (2.2).

3.3. Optical properties

As is well known, optical properties are important because they can be used to determine the optical band gap and electronic dielectric constants. Because optical properties of solids are based on the band structure, the nature of the basic peaks in the optical spectra can be interpreted in terms of the interband transitions responsible for the peaks. The optical spectra have been calculated in the energy range 0–30 eV. Because the LiBeH_3 and KBeH_3 phases are optically anisotropic, only three components of the dielectric function $\epsilon_2^{xx}(\omega)$, $\epsilon_2^{yy}(\omega)$, and $\epsilon_2^{zz}(\omega)$ have been considered. For the monoclinic ($P2_1/c$) symmetry (KBeH_3), the amplitude of the $\epsilon_2^{xy}(\omega)$ component was seen to be negligible in comparison with the amplitude of the diagonal elements. The NaBeH_3 phase is isotropic; as a result, only one component of the dielectric function has to be examined.

Figure 5 displays the variation of the imaginary part $\epsilon_2(\omega)$ of the frequency-dependent dielectric function for $M\text{BeH}_3$ ($M = \text{Li, Na, and K}$) compounds. One clearly sees one major peak in the imaginary part of the dielectric spectra located in the energy ranges

Fig. 3. The calculated total and partial DOS for $M\text{BeH}_3$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{and K}$) compound. The graph is scaled for 0 eV at the Fermi level (E_F). [Colour online.]

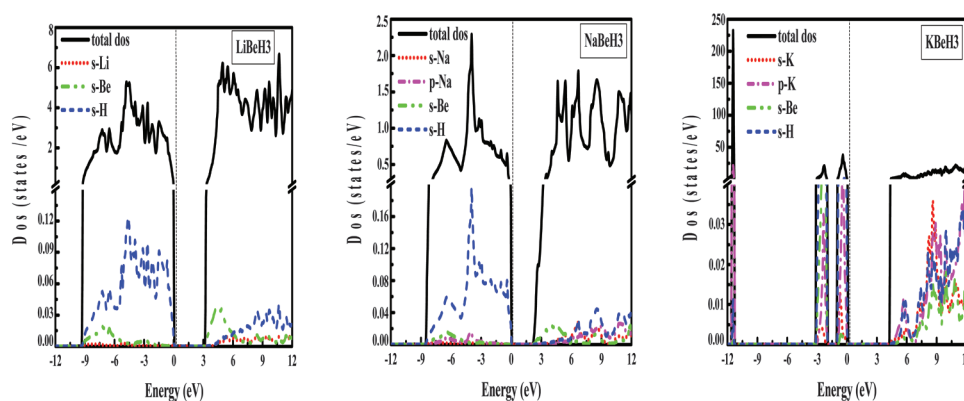
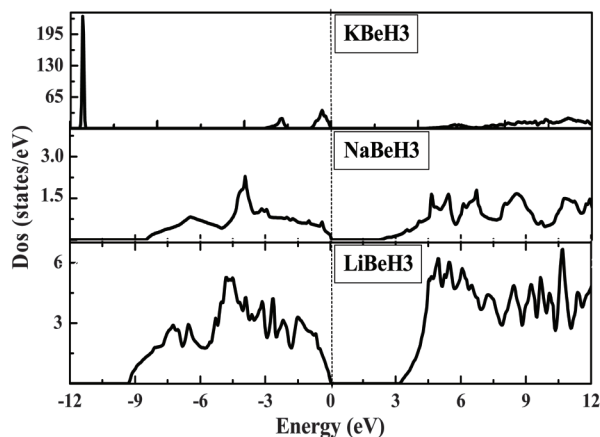
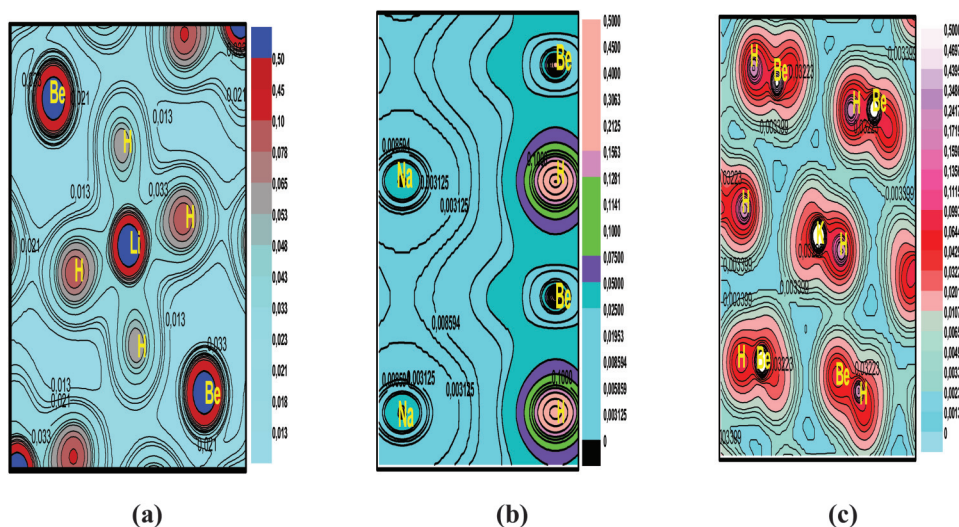


Fig. 4. Calculated electronic charge densities of $M\text{BeH}_3$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{and K}$) compound: (a) LiBeH_3 in (100); (b) NaBeH_3 in (110); and (c) KBeH_3 in (011) planes. [Colour online.]

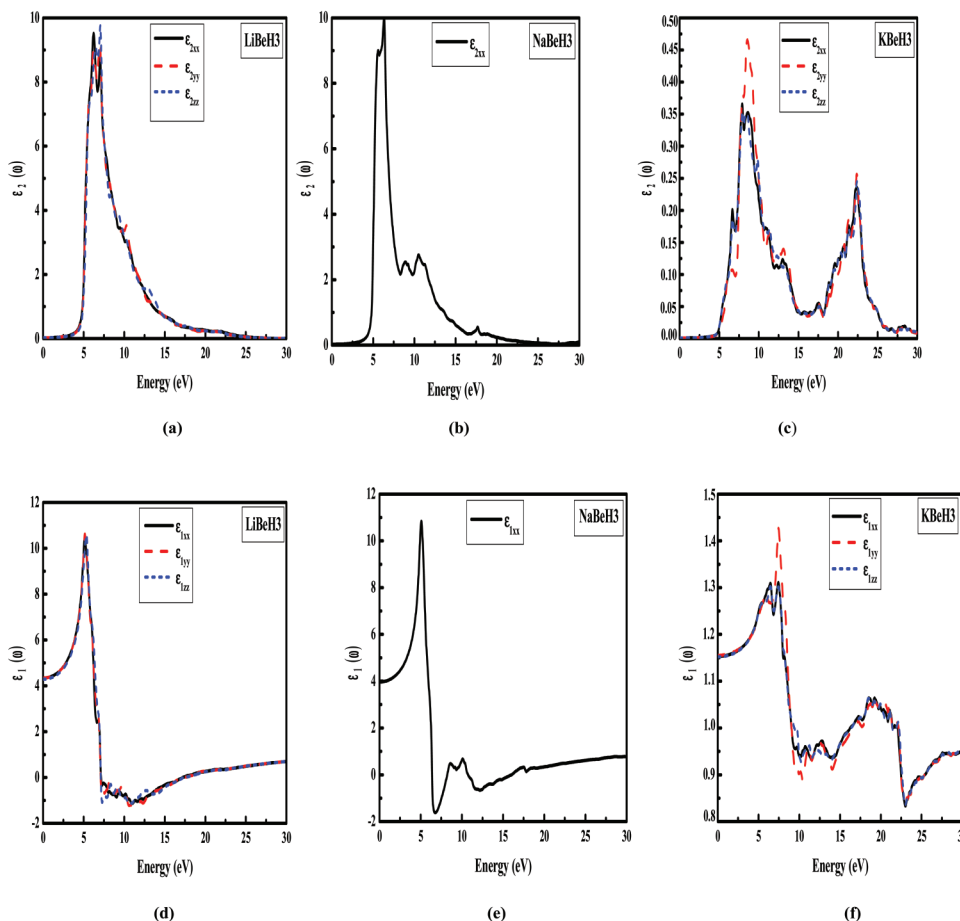


6–7 eV for $M\text{BeH}_3$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{and K}$) and a second one at about 22.5 eV for KBeH_3 compound. There are two broad shoulders located at 6 and 11 eV for NaBeH_3 and three for KBeH_3 , one on the left at 7 eV and two on the right at 11 and 13 eV for KBeH_3 .

The calculated components of the dielectric function $\epsilon_2^{xx}(\omega)$, $\epsilon_2^{yy}(\omega)$, and $\epsilon_2^{zz}(\omega)$ turned out to be almost identical over the whole energy range. As a result, LiBeH_3 can be considered to be an al-

most isotropic material. It is found that the $\epsilon_2^{xx}(\omega)$, $\epsilon_2^{zz}(\omega)$, and $\epsilon_2^{yy}(\omega)$ components of the frequency-dependent dielectric function in KBeH_3 show a large anisotropy. This is especially visible in the highest of the major peaks. The analysis of $\epsilon_2(\omega)$ spectra shows the threshold energy occurring at about 3 eV for LiBeH_3 , 3.33 and 4.96 eV, which correspond to the direct optical transition between lowest conduction bands and highest VB.

Fig. 5. The imaginary part $\varepsilon_2(\omega)$ of the dielectric functions for (a) LiBeH₃, (b) NaBeH₃, and (c) KBeH₃; real parts of dielectric functions for (d) LiBeH₃, (e) NaBeH₃, and (f) KBeH₃. [Colour online.]



The real part of the dielectric function is obtained from the imaginary part $\varepsilon_2(\omega)$ by means of the Kramers–Kronig transformation [47] as shown in Figs. 5d–5f.

From Fig. 5, we can see a large anisotropy in the real part $\varepsilon_1(\omega)$ of the dielectric function $\varepsilon_1^{xx}(\omega)$, $\varepsilon_1^{yy}(\omega)$, and $\varepsilon_1^{zz}(\omega)$ near the main peak for KBeH₃. The computed static dielectric constants $\varepsilon_1(0)$ are displayed in Table 4. LiBeH₃ and NaBeH₃ show a larger high-frequency dielectric constant calculated using different approximations than that of KBeH₃. This fact is explained by the Penn model $\varepsilon_1(0) \approx 1 + (\hbar\omega_p/E_g)^2$ [48]; the band gap of KBeH₃ is larger than that of LiBeH₃ and NaBeH₃ compounds.

Both the real and imaginary parts of the dielectric function allow one to calculate other important optical spectra, such as absorption coefficient $I(\omega)$ and reflectivity spectra $R(\omega)$, are calculated and displayed in Figs. 6a–6f. The maximum reflectivity value for xx , yy , and zz components is about 42% at about 6.0 eV for LiBeH₃ and NaBeH₃; however, it approaches zero for the diagonal element xx , yy , and zz components and 100% for xy component for KBeH₃. This reflectivity maximum arises from interband transitions. According to Figs. 6d–6f, one observes that at low energies the absorption coefficient increases drastically to reach its maximum value at higher energies.

3.4. Thermodynamic properties

Thermodynamic properties including heat capacity, thermal conductivity, thermal expansion, and the Grüneisen parameter are fundamental features of materials. They give interesting information, such as thermodynamic stability, interatomic interac-

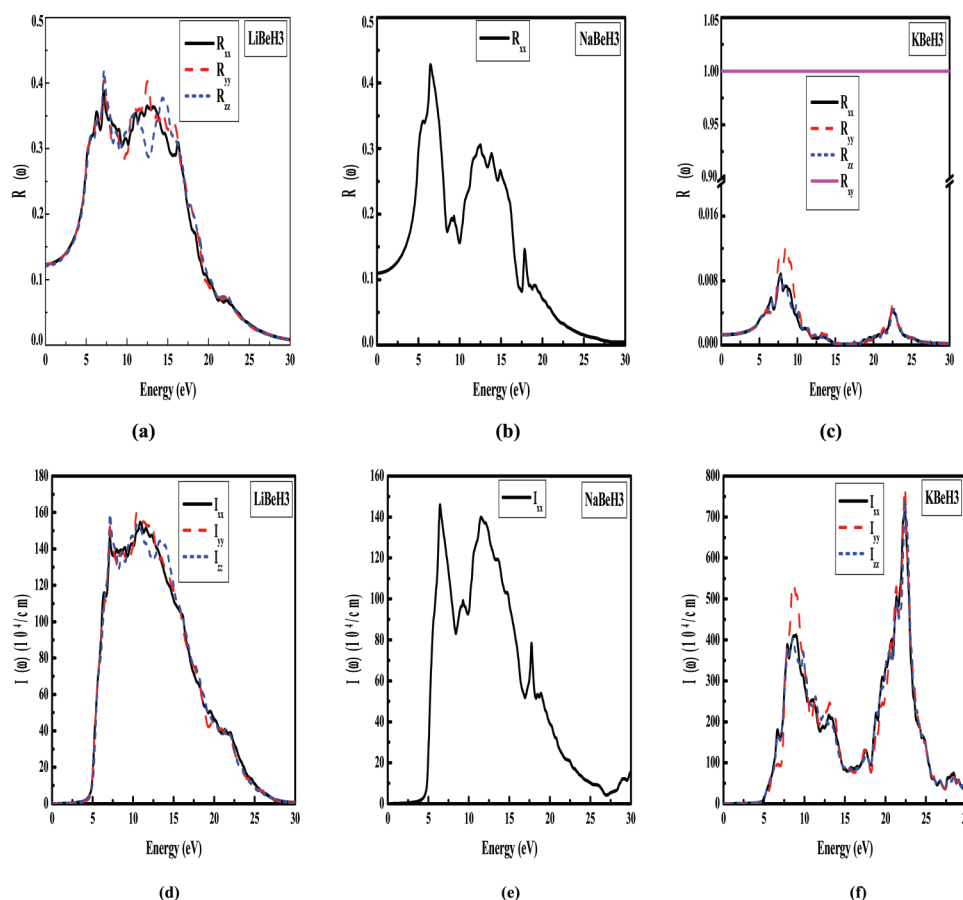
tions, anharmonicity of lattice vibrations, and the utility of materials for various applications.

To shed more light on the thermodynamic properties of hydrides MBeH₃ ($M = \text{Li, Na, and K}$), the pressure and temperature dependence of the entropy S , the heat capacity C_v , the Debye temperature Θ_D will be very informative. The thermal properties are determined using ab initio calculations within the quasi-harmonic approach, which takes into consideration the phononic effects in the whole temperature range from 0 to 1000 K. The pressure effect is studied in the 0–8 GPa range.

Figures 7a–7c show the calculated equilibrium volumes at various temperatures for several values of the pressure. We can clearly see that obviously as temperature increases the cell volume expands at a given pressure. On the other side, as the pressure P increases, it decreases at a given temperature, as is shown in Fig. 7. Moreover, the trend of the variation of volume of MBeH₃ ($M = \text{Li, Na, and K}$) with temperature is similar and the overall volume of our crystals show positive expansion on heating. One can observe that the equilibrium volume increases sharply with increasing temperature, which indicates that MBeH₃ ($M = \text{Li, Na, and K}$) are soft materials.

The bulk modulus and Debye temperature are nearly constant from 0 to 200 K and then decrease linearly with increasing temperature, which indicates that the compressibility increases with increasing temperature (see Figs. 7d–7i). The bulk modulus calculated here is 62.44, 55.79, and 20.63 GPa for LiBeH₃, NaBeH₃, and KBeH₃, respectively, at 0 K and 0 GPa, which is in excellent agree-

Fig. 6. Calculated reflectivity $R(\omega)$ for (a) LiBeH₃, (b) NaBeH₃, and (c) KBeH₃; and absorption coefficient $I(\omega)$ for (d) LiBeH₃, (e) NaBeH₃, and (f) KBeH₃, in 10^4 cm^{-1} of MBeH₃ ($M = \text{Li, Na, and K}$). [Colour online.]



ment with our result (65.2, 58.2, and 21.1 GPa) found within the linearized augmented plane wave GGA method. The calculated bulk moduli demonstrate that LiBeH₃ is shown to be the least compressible, followed by NaBeH₃ and then KBeH₃ at each pressure.

The temperature dependence of the Debye temperature, Θ_D , is shown in Figs. 7g–7i. Like many other solid materials, the temperature Θ_D of MBeH₃ ($M = \text{Li, Na, and K}$) has a maximum value of 1024.94, 742.84, and 438.01 K at $T = 0$ and $P = 0$ for LiBeH₃, NaBeH₃, and KBeH₃, respectively. It reaches a minimum value of 869.46, 588.3, and 340.03 K at $T = 1000$ K. Θ_D decreases with increasing temperature. The relatively high Θ_D explains why the heat capacity of MBeH₃ ($M = \text{Li, Na, and K}$) did not reach the Dulong–Petit value at room temperature. LiBeH₃ has a higher Θ_D and hence a lower heat capacity than NaBeH₃ and KBeH₃ at 300 K.

Among the thermal properties, heat capacity is the most fundamental parameter from which phase transition, thermal conductivity, thermodynamic properties, and Grüneisen parameter can be obtained. Heat capacity is a measure of thermal excitation of available energy levels. It can be used to analyze the various vibrational modes and to determine the Debye temperature of solids.

Figures 7j–7p show that the heat capacity of MBeH₃ ($M = \text{Li, Na, and K}$) increases quickly as the temperature increases. It is possible to calculate specific heats at constant volume (C_v), and specific heat at constant pressure (C_p) using the following expression: $C_p = C_v(1 + \alpha\gamma T)$. It is interesting to compare the calculated heat capacity at constant volume with the Dulong–Petit value $5 \times 3R$ (about 124 J mol⁻¹K⁻¹) at high temperatures, where R is the ideal gas constant. About 56%, 71%, and 88% of the total heat capacity is

achieved for LiBeH₃, NaBeH₃, and KBeH₃, respectively, at 300 K. The value of the heat capacity of LiBeH₃ is 15% lower than that of NaBeH₃ and 32% at the same temperature.

As shown in Figs. 7j–7p, the temperature effect on C_v and C_p is much more significant than that of pressure. Unlike the C_p heat capacity curves, the C_v curves obey to the Dulong and Petit classical law (124 J mol⁻¹K⁻¹) at high temperatures while C_p follows almost a linear increase with temperature. Constant-volume and constant-pressure specific heats coincide at low temperatures and start deviating from one another at about 200 K for NaBeH₃ and KBeH₃ and about 250 K for LiBeH₃. For temperatures above 250 K, $C_p > C_v$ implies thermodynamic stability of the crystal. At zero pressure and ambient temperature, C_v (C_p) are 70.04 (72.262), 88.0 (94.598), and 109.62 (117.518) J mol⁻¹K⁻¹, for LiBeH₃, NaBeH₃ and KBeH₃, respectively. Furthermore, it can be seen that the entropy increases with increasing temperature; on the other hand it decreases with increasing pressure. In contrast to the heat capacity C_v at constant volume, the high temperature dependence of entropy S is sensitive to pressure, as shown in Figs. 8a–8c.

Another important parameter is the thermal expansion coefficients (volume expansion) α . Figures 8d–8f present the thermal expansion coefficient α of MBeH₃ ($M = \text{Li, Na, and K}$) as a function of both temperature and pressure. After a sharp increase, up to about 400 K for LiBeH₃ and NaBeH₃, and about 200 K for KBeH₃, α reaches almost a linear region in the temperature range of 400–1000 K. Furthermore, from the inspection of Fig. 8 one can see how pressure progressively reduces the thermal expansivity of MBeH₃ ($M = \text{Li, Na, and K}$). The temperature effect becomes less important indicating that the anharmonic effects are important at

Fig. 7. Variation of (a-c) the cell volume, (d-f) bulk modulus, (g-i) Debye temperature Θ_D , the heat capacities (j-l) C_p and (m, n, p) C_v as a function of temperature of $M\text{BeH}_3$ ($M = \text{Li, Na, and K}$) at different pressures. [Colour online.]

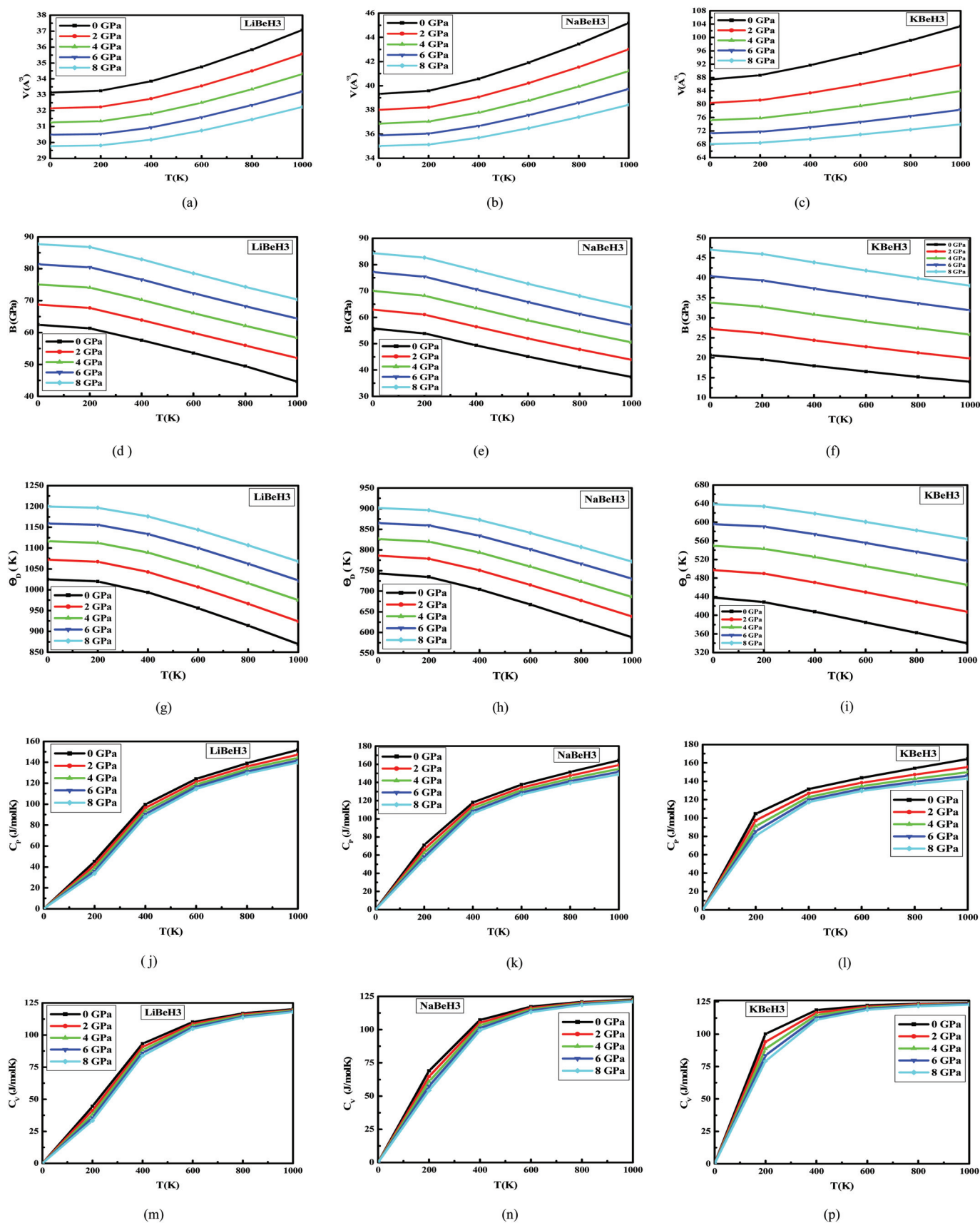
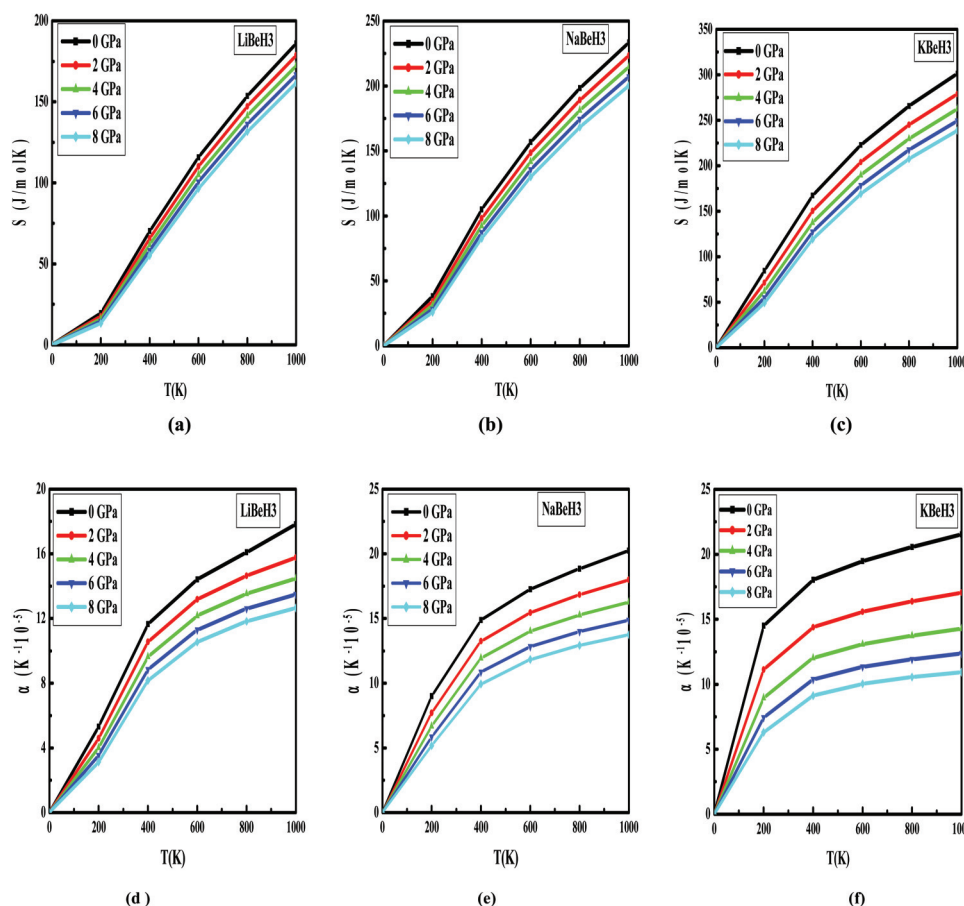


Fig. 8. Variation of (a–c) the entropy and (d–f) the volume expansion coefficient as a function of the temperature of $M\text{BeH}_3$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{and K}$) at different pressures. [Colour online.]



low pressures and high temperatures for the materials under consideration. No experimental thermodynamic functions of $M\text{BeH}_3$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{and K}$) are available.

In this study, it is found that LDA tends to systematically underestimate the volume and the thermal expansion, and overestimate the bulk modulus and Debye temperature according to GGA. However, the entropy and the constant-volume and constant-pressure specific heats are the same using LDA and GGA approximations.

4. Conclusion

Beryllium (Be) is a highly toxic element, and many safety measures are used in its handling. Therefore, the structure of the phases of $M\text{BeH}_3$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{and K}$) compounds is not yet established experimentally. We have carried out DFT calculations of the structural, electronic, thermodynamic, and optical properties of $M\text{BeH}_3$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{and K}$) hydrides. The bond angles and bond lengths are calculated. The electronic structures show that these hydrides are insulators with estimated band gaps varying from 3.95 to 6.33 using the mBJ approximation. The computed values for the bulk modulus vary between 21 for KBeH_3 , and about 65 GPa for LiBeH_3 . The soft nature of the $M\text{BeH}_3$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{and K}$) compounds arises from a high degree of ionic character in the chemical bonding. The charge density reconfirms that the interaction between M and BeH_6 units is purely ionic in LiBeH_3 and NaBeH_3 compounds. Optical spectra, such as reflectivity, absorption, and extinction coefficients, and refractive index have been computed from the dielectric function. The study of the temperature and pressure dependence of a large variety of thermodynamic proper-

ties (entropy, constant-volume and constant-pressure specific heat, thermal expansion, bulk modulus, etc.) of $M\text{BeH}_3$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{and K}$) crystals are obtained in the whole pressure range from 0 to 8 GPa and temperatures below 1000 K were done within the quasi-harmonic Debye model. It is found that the bulk modulus increases with increasing pressure, and decreases with increasing temperature. In conclusion, the quasi-harmonic approach predicts relatively similar behavior for $M\text{BeH}_3$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{and K}$) hydrides. The influence of the M atom on structural, electronic, optical, and thermal properties of $M\text{BeH}_3$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{and K}$) is investigated.

Acknowledgements

This work is supported by the Algerian University research project (CNEPRU) under grant No. D05620140014.

References

1. B. Bogdanović and M. Schwickardi. *J. Alloys Compd.* **253–254**, 1 (1997). doi:10.1016/S0925-8388(96)03049-6.
2. C.M. Jensen and K.J. Gross. *Appl. Phys. A*, **72**, 213 (2001). doi:10.1007/s003390100784.
3. H. Morioka, K. Kakizaki, S.C. Chung, and A. Yamada. *J. Alloys Compd.* **353**, 310 (2003). doi:10.1016/S0925-8388(02)01307-5.
4. J.P. Bastide, B. Bonnetot, J.M. Letoffé, and P. Claudy. *Mater. Res. Bull.* **20**, 999 (1985).
5. P. Vajeeston, P. Ravindran, A. Kjekshus, and H. Fjellvåg. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 34 (2004). doi:10.1063/1.1637967.
6. P.K. Khowash, K. Rao, T. McMullen, and P. Jena. *Phys. Rev. B*, **55**, 1454 (1997). doi:10.1103/PhysRevB.55.1454.
7. S.Zh. Karazhanov, A.G. Ulyashin, P. Ravindran, and P. Vajeeston. *EPL*, **82**, 17006 (2008). doi:10.1209/0295-5075/82/17006.

8. K. Yvon and P. Fischer. Hydrogen in intermetallic compounds. Edited by L. Schlapbach. Topics in applied physics vol. **63**, p. 87. Springer, Berlin. 1988.
9. P. Ravindran, P. Vajeeston, R. Vidya, H. Fjellvåg, and A. Kjekshus. *J. Power Sour.* **159**, 88 (2006). doi:10.1016/j.jpowsour.2006.04.060.
10. P. Vajeeston, P. Ravindran, R. Vidya, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, and V.A. Yartys. *Phys. Rev. B*, **67**, 014101 (2003). doi:10.1103/PhysRevB.67.014101.
11. A.C. Switendick. *Z. Phys. Chem. B*, **117**, 89 (1979). doi:10.1524/zpch.1979.117.117.089.
12. S.C. Abrahams, A.P. Ginsberg, and K. Knox. *Inorg. Chem.* **3**, 558 (1964). doi:10.1021/ic50014a026.
13. M.H. Sørby, H. Fjellvåg, B.C. Hauback, A.J. Maeland, and V.A. Yartys. *J. Alloys Compd.* **309**, 154 (2000). doi:10.1016/S0925-8388(00)01066-5.
14. V.A. Yartys, R.V. Denys, B.C. Hauback, H. Fjellvåg, I.I. Bulyk, A.B. Riabov, and Y.M. Kalychak. *J. Alloys Compd.* **330–332**, 132 (2002). doi:10.1016/S0925-8388(01)01638-3.
15. M. Gupta and A. Percheron-Guegan. *J. Phys. F: Met. Phys.* **17**, L201 (1987). doi:10.1088/0305-4608/17/9/004.
16. M.R. Press, B.K. Rao, and P. Jena. *Phys. Rev. B*, **38**, 2380 (1988). doi:10.1103/PhysRevB.38.2380.
17. R. Yu and P.K. Lam. *Phys. Rev. B*, **38**, 3576 (1988). doi:10.1103/PhysRevB.38.3576.
18. J.L. Martins. *Bull. Am. Phys. Soc.* **33**, 709 (1988).
19. J.L. Martins. *Phys. Rev. B*, **38**, 12776 (1988). doi:10.1103/PhysRevB.38.12776.
20. M. Seel, A.B. Kunz, and S. Hill. *Phys. Rev. B*, **39**, 7949 (1989). doi:10.1103/PhysRevB.39.7949.
21. L. Ming. *Int. J. Quant. Chem.* **68**, 415 (1998). doi:10.1002/(SICI)1097-461X(1998)68:6<415::AID-QUA4>3.0.CO;2-Y.
22. P. Vajeeston, P. Ravindran, and H. Fjellvåg. *Inorg. Chem.* **47**, 508 (2008). doi:10.1021/ic7015897. PMID:18088114.
23. M. Santhosh, S. Kanagaprabha, R. Rajeswarapalanichamy, G. Sudha priyanga, and K. Iyakutti. *J. Phys. Chem. Solids*, **81**, 34 (2015). doi:10.1016/j.jpcs.2015.01.013.
24. C.H. Hu, D.M. Chen, Y.M. Wang, D.S. Xu, and K. Yang. *Phys. Rev. B*, **75**, 224108 (2007). doi:10.1103/PhysRevB.75.224108.
25. P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, and K. Schwarz. Techn. Universität, Wien, Austria. 2001.
26. L. George and S.K. Saxena. *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 5454 (1996).
27. J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996). doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865. PMID:10062328.
28. E. Engel and S.H. Vosko. *Phys. Rev. B*, **47**, 13164 (1993). doi:10.1103/PhysRevB.47.13164.
29. F. Tran and P. Blaha. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 226401 (2009). doi:10.1103/PhysRevLett.102.226401. PMID:19658882.
30. O. Jepsen and O.K. Anderson. *Sol. Stat. Commun.* **9**, 1763 (1971). doi:10.1016/0038-1098(71)90313-9.
31. J.A. Wilson and A.D. Yoffe. *Adv. Phys.* **18**, 193 (1969). doi:10.1080/00018736900101307.
32. M.A. Khan, A. Kashyap, A.K. Solanki, T. Nautiyal, and S. Auluck. *Phys. Rev. B*, **23**, 16974 (1993). doi:10.1103/PhysRevB.48.16974.
33. H. Tributsch. *Z. Naturforsch. A*, **32**, 972 (1977).
34. F. Wooten. Optical properties of solids. Academic press New York and London. 1972.
35. A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez, and V. Luaña. *Comput. Phys. Commun.* **182**, 2232 (2011). doi:10.1016/j.cpc.2011.05.009.
36. A. Otero-de-la-Roza and V. Luaña. *Comput. Phys. Commun.* **182**, 1708 (2011). doi:10.1016/j.cpc.2011.04.016.
37. A.W. Overhauser. *Phys. Rev. B*, **35**, 411 (1987). doi:10.1103/PhysRevB.35.411.
38. F.D. Murnaghan. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **30**, 244 (1944). doi:10.1073/pnas.30.9.244. PMID:16588651.
39. L. Pauling. The nature of the chemical bond, Third Edition. Cornell University Press; Ithaca. 1960.
40. P. Vajeeston, P. Ravindran, A. Kjekshus, and H. Fjellvåg. *J. Alloys Compd.* **387**, 97 (2005). doi:10.1016/j.jallcom.2004.06.058.
41. F.E. Pretzel, G.N. Rupert, C.L. Mader, E.K. Storms, G.V. Gritton, and C.C. Rushing. *J. Phys. Chem. Solids*, **16**, 10 (1960). doi:10.1016/0022-3697(60)90064-0.
42. P. Vajeeston, P. Ravindran, A. Kjekshus, and H. Fjellvåg. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 175506 (2002). doi:10.1103/PhysRevLett.89.175506. PMID:12398685.
43. O.M. Løvvik. *Phys. Rev. B*, **71**, 144111 (2005). doi:10.1103/PhysRevB.71.144111.
44. A.H. Reshak, Z. Charifi, and H. Baaziz. *Eur. Phys. J. B*, **60**, 463 (2008). doi:10.1140/epjb/e2008-00007-3.
45. Z. Charifi, H. Baaziz, F. El Haj Hassan, and N. Bouarissa. *J. Phys: Cond. Matter*, **17**, 4083 (2005). doi:10.1088/0953-8984/17/26/008.
46. T. Ghellab, Z. Charifi, H. Baaziz, Ş. Uğur, G. Uğur, and F. Soyalo. *Phys. Scr.* **91**, 045804 (2016). doi:10.1088/0031-8949/91/4/045804.
47. W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager III, E.E. Haller, J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson, and S.R. Kurtz. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1221 (1999). doi:10.1103/PhysRevLett.82.1221.
48. D.R. Penn. *Phys. Rev.* **128**, 2093 (1962). doi:10.1103/PhysRev.128.2093.

Abstract

We have performed a theoretical study using the full potential linearized augmented plane wave approach (FP-LAPW) based on the density functional theory (DFT) to determine the structural, electronic, optical, elastic and thermodynamic properties of ternary hydrides $MBeH_3$ ($M=Li, Na$ and K). The exchange and correlation potential is treated by the local density approximation (LDA) and the generalized gradient approximation (GGA).

The structural properties such as the equilibrium lattice constant, bulk modulus and pressure derivative of the bulk modulus are in good agreement with the available theoretical results. The bonding interaction in these compounds is quite complicated. The interaction between M and BeH_6 is ionic and that between Be and H comprises both ionic and covalent characters. The electronic structure of the complex hydride was investigated by calculating the partial and total density of states, electron charge density distribution; large gaps in the density of states appear at the Fermi energy of $LiBeH_3$, $NaBeH_3$ and $KBeH_3$ indicating that these classes of hydrides are insulators.

Optical properties, including the dielectric function, reflectivity, and absorption coefficient, each as a function of photon energy, are calculated and show an optical anisotropy for $LiBeH_3$ and $KBeH_3$. We have also calculated mechanical properties (elastic constants C_{ij} , bulk modulus B , shear modulus G , Young modulus E and Poisson's ratio ν , acoustic waves velocities and Debye temperature) of three compounds as well as the effect of pressure and temperature on the volume V , bulk modulus B , thermal expansion parameter α , heat capacity (C_V and C_P) and Debye temperature Θ_D . To the best of our knowledge, there is no thermodynamic and optical properties have been reported in the literature.

Keywords: Electronic structure, Crystal structure, hydrides, Thermodynamic properties, Reflectivity, Absorption coefficient.

Résumé

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, électroniques, optiques, élastiques et thermodynamiques des hydrures ternaires $MBeH_3$ ($M = Li, Na$ et K). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Les propriétés structurales telles que le paramètre de maille, le module de compressibilité et sa dérivée sont en bon accord avec les résultats théoriques disponibles. L'interaction de liaison dans ces composés est très compliquée. L'interaction entre M et BeH_6 est ionique, alors qu'elle est partiellement ionique et partiellement covalente entre Be et H . La structure électronique des hydrures complexes est investiguée en calculant la densité d'états totale et partielle et la distribution de densité de charge électronique. De larges bandes interdites (gaps) apparaissent à l'énergie de Fermi pour les trois hydrures, ce qui les classe parmi les isolants.

Les propriétés optiques, incluant la fonction diélectrique, la réflectivité et le coefficient d'absorption sont calculées en fonction de l'énergie du photon et nous observons une anisotropie optique pour $LiBeH_3$ et $KBeH_3$. Nous avons calculé aussi les propriétés élastiques (les constantes élastiques C_{ij} , le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , le module de Young E et le rapport de poisson ν , les vitesses d'ondes acoustiques et la température de Debye Θ_D .) de ces trois composés ainsi l'effet de la pression et de la température sur le volume V , le module de compressibilité B , la capacité calorifique (C_V and C_P), la dilatation thermique α et la température de Debye Θ_D . À notre connaissance, les propriétés thermodynamiques et optiques n'ont pas été rapportées dans la littérature.

Mots-clés: structure électronique, structure cristalline, hydrures, propriétés thermodynamiques, réflectivité, coefficient d'absorption.