

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA**

FACULTE des Sciences

DEPARTEMENT de Physique

N° : .....



DOMAINE : Sciences de la Matière

FILIERE : Physique

OPTION : Physique des Matériaux

**Mémoire présenté pour l'obtention**  
**Du diplôme de Master Académique**

**Par : GUENDOUZ Riadh**

**Intitulé**

**La structure électronique des dihydrures  $XH_2$**

**Soutenu le 26/06/2018 devant le jury composé de :**

Latteli H'mida

Université de M'sila

Président

Charifi Zoulikha

Université de M'sila

Rapporteur

Baaziz Hakim

Université de M'sila

Examineur

**Année universitaire : 2017/2018**

## **Remerciements**

*Je remercie avant tout **ALLAH** le tout puissant qui m'a donné la volonté, la patience et la santé me permettant de mener à bien ce présent travail.*

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

*J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur **Latelli H'mida**, Professeur à l'université de M'sila, d'avoir accepté de présider le Jury de ce mémoire. Merci à Monsieur **Baaziz Hakim**, Professeur à l'Université de M'Sila d'avoir accepté de juger et d'examiner 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.*

## *Dédicaces*

*Je dédie ce travail*

*A mes parents qui ont toujours été là pour moi tout au  
long de mes études.*

*A mes frères et ma sœur.*

*A toute la famille GUENDOUZ.*

*A mes amis et tous ceux qui me sont chers.*

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

**GUENDOUZ Riadh**

## *Liste des Tableaux*

<i>Numéro</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<b>Tableau III-1</b>	Propriétés physico-chimiques de l'hydrogène.	<b>30</b>
<b>Tableau III-2</b>	Quelques propriétés des métaux alcalino-terreux.	<b>34</b>
<b>Tableau IV-1</b>	Les positions atomiques pour les hydrures $XH_2$ (X= Ca, Sr et Ba).	<b>38</b>
<b>Tableau IV-2</b>	Les valeurs de $R_{MT}$ , $K_{max}$ , $K_{points}$ , $R_{MT}$ utilisés dans les calculs pour les hydrures $XH_2$ tels que (X= Ca, Sr et Ba).	<b>41</b>
<b>Tableau IV-3</b>	Valeurs calculées des constantes de réseau (a, b et c) en Å, module de compressibilité (B) en GPa, la dérivée (B') et l'énergie ( $E_0$ ) en Ry à l'équilibre en utilisant la LDA et GGA de $XH_2$ (X= Ca, Sr et Ba).	<b>47</b>
<b>Tableau IV-4</b>	Les valeurs de la pression de transition ( $P_t$ ) en GPa calculée par la méthode de la tangente.	<b>54</b>
<b>Tableau IV-5</b>	Les valeurs de la pression de transition ( $P_t$ ) en GPa calculée par la méthode H(p).	<b>59</b>
<b>Tableau IV-6</b>	Les valeurs des gaps pour les hydrures $XH_2$ dans les deux phases cotunnite et hexagonale en utilisant les approximations LDA, GGA et mBJ.	<b>68</b>

## *Liste des Figures*

<i>Numéro</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<b><i>Figure I-1</i></b>	Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.	<b>13</b>
<b><i>Figure I-2</i></b>	Illustration de l'approximation LDA.	<b>14</b>
<b><i>Figure II-1</i></b>	Représentation de la partition de l'espace suivant l'approximation Muffin-Tin.	<b>19</b>
<b><i>Figure II-2</i></b>	Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.	<b>24</b>
<b><i>Figure II-3</i></b>	L'organigramme des programmes du code Wien2k.	<b>27</b>
<b><i>Figure III-1</i></b>	Classification périodique des éléments donnant leur électronégativité (échelle de Pauling) et les différents hydrures formés.	<b>33</b>
<b><i>Figure IV-1</i></b>	Structure cristalline des hydrures $XH_2$ ( $X= Ca, Sr, Ba$ ) dans la phase cotunnite.	<b>39</b>
<b><i>Figure IV-2</i></b>	Structure cristalline des hydrures $XH_2$ ( $X= Ca, Sr, Ba$ ) dans la phase hexagonale.	<b>39</b>
<b><i>Figure IV-3</i></b>	La variation de l'énergie en fonction du volume du $CaH_2$ dans les deux phases calculées par LDA et GGA.	<b>43</b>
<b><i>Figure IV-4</i></b>	La variation de l'énergie en fonction du volume du $SrH_2$ dans les deux phases calculées par LDA et GGA.	<b>44</b>
<b><i>Figure IV-5</i></b>	La variation de l'énergie totale en fonction du volume et la déviation des rapports des paramètres de mailles $b/a$ et $c/a$ pour l'hydruire $BaH_2$ dans la phase cotunnite.	<b>45</b>

<b>Figure IV-6</b>	La variation de l'énergie en fonction du volume et la déviation du rapport c/a du BaH <sub>2</sub> dans la phase hexagonale.	<b>46</b>
<b>Figure IV-7</b>	La variation de l'énergie en fonction du volume pour les hydrures XH <sub>2</sub> dans les phases cotunnite et hexagonal en utilisant les deux approximations LDA et GGA.	<b>49</b>
<b>Figure IV-8</b>	Transformation de phase du cotunnite vers l'hexagonale pour le CaH <sub>2</sub> en utilisant les deux approximations LDA et GGA.	<b>51</b>
<b>Figure IV-9</b>	Transformation de phase du cotunnite vers l'hexagonale pour le SrH <sub>2</sub> en utilisant les deux approximations LDA et GGA.	<b>52</b>
<b>Figure IV-10</b>	Transformation de phase du cotunnite vers l'hexagonale pour le BaH <sub>2</sub> en utilisant l'approximation GGA.	<b>53</b>
<b>Figure IV-11</b>	La variation de l'enthalpie en fonction de la pression du CaH <sub>2</sub> dans les phases cotunnite et hexagonale calculée par LDA et GGA.	<b>56</b>
<b>Figure IV-12</b>	La variation de l'enthalpie en fonction de la pression du SrH <sub>2</sub> dans les phases cotunnite et hexagonale calculée par LDA et GGA.	<b>57</b>
<b>Figure IV-13</b>	La variation de l'enthalpie en fonction de la pression du BaH <sub>2</sub> dans les phases cotunnite et hexagonale calculée par GGA.	<b>58</b>
<b>Figure IV.14</b>	Première zone de Brillouin pour le réseau orthorhombique simple et les points-k de haute symétrie.	<b>61</b>
<b>Figure IV.15</b>	Première zone de Brillouin pour le réseau hexagonale et les points-k de haute symétrie.	<b>61</b>
<b>Figure IV-16</b>	La structure de bandes de CaH <sub>2</sub> dans la phase cotunnite calculée par GGA et mBJ.	<b>64</b>
<b>Figure IV-17</b>	La structure de bandes de CaH <sub>2</sub> dans la phase hexagonale calculée par GGA et mBJ.	<b>64</b>

<b>Figure IV-18</b>	La structure de bandes de SrH <sub>2</sub> dans la phase cotunnite calculée par GGA et mBJ.	<b>65</b>
<b>Figure IV-19</b>	La structure de bandes de SrH <sub>2</sub> dans la phase hexagonale calculée par GGA et mBJ.	<b>65</b>
<b>Figure IV-20</b>	La structure de bandes de BaH <sub>2</sub> dans la phase cotunnite calculée par GGA et mBJ.	<b>66</b>
<b>Figure IV-21</b>	La structure de bandes de BaH <sub>2</sub> dans la phase hexagonale calculée par GGA et mBJ.	<b>66</b>
<b>Figure IV-22</b>	La densité d'états totale et partielle de CaH <sub>2</sub> dans la phase cotunnite obtenue par GGA et mBJ.	<b>71</b>
<b>Figure IV-23</b>	La densité d'états totale et partielle de CaH <sub>2</sub> dans la phase hexagonale obtenue par GGA et mBJ.	<b>72</b>
<b>Figure IV-24</b>	La densité d'états totale et partielle de SrH <sub>2</sub> dans la phase cotunnite obtenue par GGA et mBJ.	<b>73</b>
<b>Figure IV-25</b>	La densité d'états totale et partielle de SrH <sub>2</sub> dans la phase hexagonale obtenue par GGA et mBJ.	<b>74</b>
<b>Figure IV-26</b>	La densité d'états totale et partielle de BaH <sub>2</sub> dans la phase cotunnite obtenue par GGA et mBJ.	<b>75</b>
<b>Figure IV-27</b>	La densité d'états totale et partielle de BaH <sub>2</sub> dans la phase hexagonale obtenue par GGA et mBJ.	<b>76</b>

## Sommaire

<i>Introduction Générale</i> :.....	1
<b>Chapitre I : La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</b>	
<i>I-1. Introduction</i> :.....	4
<i>I-2. Equation de Schrödinger</i> :.....	4
<i>I-3. L'approximation de Born Oppenheimer</i> :.....	6
<i>I-4. L'approximation de Hartree</i> :.....	7
<i>I-5. L'approximation de Hartree -Fock</i> :.....	7
<i>I-6. La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT</i> :.....	8
<i>I-6-1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn</i> :.....	9
<i>I-6-1-a. Premier théorème</i> :.....	9
<i>I-6-1-b. Deuxième théorème</i> :.....	9
<i>I-6-2. L'approximation de Kohn et Sham</i> :.....	10
<i>I-6-3. Le cycle auto-cohérent</i> :.....	11
<i>I-7. Différents types de fonctionnelles</i> :.....	14
<i>I-7-1. L'approximation de la densité local (LDA)</i> :.....	14
<i>I-7-2. L'approximation du gradient généralisé</i> :.....	15
<i>I-7-3. L'approximation mBJ (potentiel de Becke et Johnson modifié)</i> :.....	15
<i>Références</i> :.....	17
<b>Chapitre II : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total</b>	
<b>(FP-LAPW)</b>	
<i>II-1. Introduction</i> :.....	18
<i>II-2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)</i> :.....	18
<i>II-3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)</i> :.....	21
<i>II-4. Quelques avantages de la méthode FP-LAPW par rapport à la méthode APW</i> :.....	22
<i>II-5. Les rôles des énergies de linéarisation (<math>E_l</math>)</i> :.....	23
<i>II-6. Amélioration de la méthode FP-LAPW</i> :.....	23
<i>II-6-1. Les fenêtres d'énergies multiples</i> :.....	24
<i>II-6-2. Développement en orbital local</i> :.....	25
<i>II-7. Le code Wien2k</i> :.....	25
<i>Références</i> :.....	28

### **Chapitre III : Généralités sur l'hydrogène et les métaux alcalino-terreux**

III-1. Introduction :	29
III-2. Généralités sur l'hydrogène :	29
III-2-1. Quelques avantages d'hydrogène :	29
III-2-2. Propriété physico-chimique de l'hydrogène :	30
III-3. Le stockage d'hydrogène :	30
III-3-1. Le stockage gazeux :	31
III-3-2. Le stockage liquide :	31
III-3-3. Le stockage solide :	32
III-4. Les hydrures :	32
III-5. Les différentes classes des hydrures :	32
III-6. Les métaux alcalino-terreux :	33
III-7. Les matériaux étudiés :	34
Références :	36

### **Chapitre IV : Résultats et discussion**

IV-1. Introduction :	37
VI-2. La structure cristalline des hydrures $XH_2$ ( $X= Ca, Sr$ et $Ba$ ) :	37
IV-3. Détails des calculs :	40
IV-4. Les propriétés structurales :	41
IV-4-1. Détermination des paramètres structuraux des composés :	41
IV-4-2. Etude de la stabilité des phases :	48
IV-4-3. Transformation structurale des phases à haute pression :	50
IV-5. Les propriétés électroniques :	59
IV-5-1. La structure de bandes :	60
IV-5-2. La densité d'états électronique des composés :	68
Références :	77
Conclusion générale :	78

# *Introduction générale*

## **Introduction :**

L'accroissement de la demande énergétique mondiale, la diminution des ressources en énergie fossiles (charbon, pétrole, gaz), le réchauffement climatique de la planète et l'épuisement de la couche d'ozone induit par les gaz à effet de serre (en particulier le CO<sub>2</sub>) qui résulte de leur combustion conduisent la recherche et l'industrie à examiner des solutions alternative écologique et économique comme par exemple les énergies renouvelables ( solaire ou l'éolien) pour combler la demande mondiale en énergie.

Pour répondre à ce besoin, les chercheurs ont trouver que l'hydrogène présente une solution renouvelables propre et réversible pour remplacer les carburants de fossile comme le pétrole et le charbon. Son utilisation comme vecteur énergétique contribue à combattre le réchauffement climatique, car sa production et son utilisation réduirait l'émission des polluants dans l'environnement.

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

*Stockage de l'hydrogène gazeux* : l'intérêt de stocker l'hydrogène sous forme gazeux réside dans le fait que l'on possède une grande maîtrise de la technologie et que le remplissage est très rapide. Par contre cette méthode présente des inconvénients, sa légèreté implique une densité volumique moins favorable au stockage et au transport et la nécessité d'utiliser des réservoirs résistants aux chocs et adaptable aux véhicules.

*Stockage sous forme liquide* : l'intérêt de cette méthode réside dans le fait que le remplissage est une technologie maîtrisée avec des stations-services spécialisées existantes et que les réservoirs nécessitent moins de place qu'un réservoir de stockage gazeux. Mais cette méthode possède des problématiques, le phénomène d'évaporation (boil-off en anglais) les difficultés techniques s'ajoutent le coût des réservoirs cryogéniques, ainsi que le coût de l'énergie consommée pour réaliser la liquéfaction.

*Stockage sous formes solide (hydrures)* : considéré comme une technique sûre, efficace et a de larges applications industrielles qui ont récemment été développées, telles que les batteries rechargées, les systèmes énergétiques, etc. et qui offre un stockage sécurisé, réversible avec un rendement énergétique excellent.

Les chercheurs s'intéressent à la recherche et la prédiction des nouveaux matériaux qui peuvent stocker et utiliser l'hydrogène avec sécurité dans des conditions thermodynamiques très

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

Dans le présent travail, nous nous intéressons à l'étude des propriétés structurales, et électroniques des hydrures des métaux alcalino-terreux  $XH_2$  ( $X = Ca, Sr$  et  $Ba$ ). Pour cela nous avons effectué nos calculs à l'aide du code Wien2k [4], basée sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la DFT.

Pour faciliter la lecture de ce manuscrit nous l'avons présenté comme suit :

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

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

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des généralités sur l'hydrogène et les métaux alcalino-terreux.

Le quatrième chapitre résume nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec d'autres travaux expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature.

Enfin, une conclusion générale recapitule les principaux résultats obtenus.

***Références :***

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

---

---

# *Chapitre I*

---

---

*La théorie de la  
fonctionnelle de la  
densité (DFT)*

**I-1. Introduction :**

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est utilisée comme un outil mathématique pour la résolution des problèmes quantiques à plusieurs corps, du type de ceux rencontrés dans les études des systèmes poly électroniques corrélés, en général, et des solides cristallins, en particulier. Le formalisme de la DFT est une théorie développée sur la base des deux théorèmes de Hoheberg-kohn et allant au-delà de l'approximation de Hartree Fock (HF), à travers une prise en compte des effets de corrélation dans ses études des propriétés physique de l'état fondamental des systèmes poly électroniques corrélés. Les corrections ainsi introduites en termes de contributions d'échange-corrélation (XC) ont révélé une meilleure précision de calculs des énergies des systèmes poly électroniques.

Dans ce chapitre, nous exposerons les bases sur lesquels repose la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées pour déterminer les propriétés d'un système discutant les différents niveaux d'approximations nécessaires pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

**I-2. Equation de Schrödinger :**

La description quantique non relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation établie par Erwin Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte (équation à plusieurs corps) qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce problème à plusieurs corps en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger suivante [1] :

$$H_T \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t) = i \frac{\partial \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t)}{\partial t} \quad (\text{I-1})$$

Avec :

$\psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t)$  : est une fonction de toutes les coordonnées nucléaires et électroniques et du temps.

$H_T$  : L'hamiltonien totale, associe à un système possédant plusieurs particules en interaction.

$\vec{R}_I, \vec{r}_i$  : représentent les jeux de coordonnées nucléaires et électroniques, respectivement.

Dans le cas des processus stationnaires, l'équation de Schrödinger est indépendante du temps et se simplifie selon :

$$H_T \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = E \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \quad (\text{I-2})$$

Où  $E$  représente l'énergie du système décrit par  $\psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i)$

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons) :

$$H_T = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{n-e} \quad (\text{I-3})$$

Dans laquelle les termes  $T_e, T_n, V_{e-e}, V_{n-n}, V_{n-e}$  correspondent respectivement aux termes suivants :

L'énergie cinétique des électrons de mass  $m_e$  :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} \quad (\text{I-4})$$

L'énergie cinétique des noyaux de mass  $M_n$  :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} \quad (\text{I-5})$$

Interaction coulombienne répulsive électron-électron :

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I-6})$$

Interaction coulombienne répulsive noyau-noyau :

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{I-7})$$

Interaction coulombienne attractive noyau-électron :

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I-8})$$

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi = E\psi \quad (\text{I-9})$$

Pour un système possédant M atome et N électrons, le problème à traiter est un problème à (N+M) particule en interaction coulombien. A titre d'exemple, un solide comporte typiquement de l'ordre de  $\approx 10^{25}$  électrons de valence qui sont mutuellement en interaction et en déplacement dans le champ coulombien de  $\approx 10^{24}$  cœurs d'ions qui sont également en interaction mutuelle. Sous cette forme, l'équation de Schrödinger est trop complexe pour pouvoir être résolue analytiquement. Donc il faut envisager différents niveaux d'approximations. Les trois niveaux principaux de simplification généralement utilisés sont :

- L'approximation de Born Oppenheimer (premier niveau d'approximation)
- L'approximation de Hartree Fock ou le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (deuxième niveau d'approximation)
- Les approximations inhérentes à la résolution des équations (troisième niveau d'approximation)

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

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

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

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{n-e} \quad (\text{I-10})$$

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I-11})$$

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

$$H_e \psi = E_e \psi \quad (\text{I-12})$$

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

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

En 1928, Hartree [4] propose une approximation basée sur la notion des électrons indépendants. En tenant compte de cette approximation, le système à N électrons en interaction devient un ensemble d'électrons indépendants, sans corrélation et sans spin, chacun se déplaçant dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système.

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

$$\psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I-13})$$

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

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-14})$$

avec :

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

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

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

L'approximation de Hartree –Fock [5] remplace le système à N électrons par N système a un seul électron qui se déplace dans un potentiel créé par les noyaux (supposées fixes) et les autres électrons. Elle est basée sur l'approximation orbitale qui consiste à écrire la fonction d'onde  $\psi$  à N électrons comme un produit de N fonctions d'onde  $\psi_i$  dépendantes chacune des coordonnées d'un seul électron. Le spin électronique peut être pris en compte en introduisant une fonction de spin qui peut être développée sur la base de deux fonctions caractérisées par le nombre quantique  $m_s$  valant  $\pm 1/2$ . Le produit d'une orbitale et d'une fonction de spin constitue une spinorbitale. Cependant la fonction d'onde à N électrons décrite de cette manière ne satisfait pas le principe de Pauli qui stipule que la fonction d'onde d'un système poly-électronique doit être antisymétrique par rapport à une permutation de deux électrons. Le produit de N fonctions mono électronique est symétrique par rapport à une seule permutation. Cette contrainte est levée par la description de la fonction d'onde par un déterminant de Slater construit à partir de N spin orbitales  $\psi_i$  [6].

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \psi_2(\vec{r}_N) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I-15})$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$  : facteur de normalisation.

Le principe variationnel permet alors de calculer cette fonction en minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes monoélectroniques  $\psi_i$ . On obtient ainsi les équations de Hartree-Fock :

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

Où  $V_H(\vec{r})$  est le potentiel d'Hartree et  $V_X(\vec{r})$  est le terme d'échange défini par :

$$V_X \psi_i(r) = - \sum_{i \neq j} \int dr \frac{\psi_j^*(r') \psi_i^*(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j(r) \quad (\text{I-17})$$

Cette approximation de Hartree-Fock conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire. Dans le cas d'un métal, cette méthode conduit à des résultats en contradiction avec l'expérience [7]. On trouve que la densité d'états d'un métal est nulle à la surface de Fermi, ce qui est en totale contradiction avec l'expérience. Ce constat met en évidence un phénomène physique important négligé dans la théorie de Hartree-Fock : c'est la corrélation électronique.

### I-6. La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT :

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory) est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn en 1964 [8]. Contrairement à la méthode de Hartree-Fock où l'énergie du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde, la DFT exprime l'énergie comme une fonctionnelle de la densité électronique. Son origine remonte aux travaux originaux de Thomas et Fermi [9,10] qui ont exprimé l'énergie en termes de densité en 1928. Mais ils ont négligé les effets d'échange et de corrélation qui surgissent entre les électrons. Cependant, ce défaut fut corrigé par Dirac, qui a introduit l'approximation d'échange de la densité électronique [11].

### I-6-1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

C'est en 1964 que Hohenberg et Kohn établissent deux théorèmes qui constituent les bases de la DFT qui s'appliquent à tout système de  $N$  électrons en interaction dans un potentiel externe  $V_{ext}$  [8]. Ces deux théorèmes s'énoncent comme suit :

#### I-6-1-a. Premier théorème :

Toute propriété physique d'un système à  $N$  électrons soumis à l'effet d'un potentiel extérieur  $V_{ext}$  statique peut s'écrire, dans son état fondamental, comme une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho(r)$  [12].

Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique :

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I-18})$$

#### I-6-1-b. Deuxième théorème :

Il existe une fonctionnelle universelle  $E(\bar{\rho})$  exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ , valide pour tout potentiel externe  $V_{ext}$ . Pour un potentiel  $V_{ext}$  et un nombre d'électrons  $N$  donnés, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, et la densité  $\rho(\vec{r})$  qui lui est associée correspond à la densité exacte  $\rho_0(\vec{r})$  de l'état fondamental [13].

$$\left. \frac{\partial E[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \right|_{\rho=\rho_0} = 0 \Rightarrow E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{I-19})$$

$\rho_0$  : la densité de l'état fondamental.

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

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{I-20})$$

$F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  : La fonctionnelle universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons.

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I-21})$$

$T_e[\rho(\vec{r})]$  et  $V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$  sont respectivement les fonctionnelles de la densité relative à l'énergie cinétique et à l'interaction électron-électron.

Le théorème de Hohenberg et Kohn présente un grand inconvénient pour son application directe en pratique car la forme de la fonctionnelle  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  est inconnue. Donc il est relativement difficile de déterminer l'énergie de l'état fondamental dans un potentiel externe donné. Ce problème peut être contourné par l'approximation de Kohn et Sham [14].

### I-6-2. L'approximation de Kohn et Sham :

L'approche proposée par Kohn et Sham en 1965 [14] a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant l'idée de remplacer le système réel formé de  $N$  électrons interagissant par un système fictif de  $N$  électrons indépendants (sans interactions) de même densité électronique que le système réel évoluant dans un potentiel effectif.

Cette approche réalise en effet une correspondance exacte la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs (système d'électrons indépendants) placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif [15].

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également pour ce système fictif. Donc la fonctionnelle de la densité pour le système interactif peut être écrit sous la forme :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I-22})$$

avec :

$T_0[\rho(\vec{r})]$  : l'énergie cinétique d'un gaz des électrons de densité  $\rho$  et sans interaction.

$V_H[\rho(\vec{r})]$  : l'interaction classique de coulomb entre les électrons (le terme de Hartree).

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  : l'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction interélectronique.

La fonctionnelle de l'énergie totale du système s'écrit donc sous la forme suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I-23})$$

avec :

$$V_{ext}[\rho(\vec{r})] = \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{I-24})$$

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme suivante :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-25})$$

avec :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{I-26})$$

Où  $V_{xc}(\vec{r})$  est le potentiel d'échange-corrélation :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{I-27})$$

et

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{I-28})$$

### I-6-3. Le cycle auto-cohérent :

L'équation (I-25) doit être résolue d'une façon itérative dans une procédure de cycle auto cohérent illustré par l'organigramme de la Figure I-1. La procédure débute par la définition d'une densité de départ  $\rho_{in}$  (Généralement construite à partir d'une superposition de densités atomiques  $\rho_{in} = \rho_{cristal} = \sum_{at} \rho_{at}$ ). Pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{I-29})$$

Où  $H$  représente la matrice hamiltonienne et  $S$  la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire. Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

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

$i$  : représente la  $i^{eme}$  itération.

$\alpha$  : paramètre de mélange.

La procédure itérative est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée (tests de convergence sur l'énergie et/ou les charges). L'ensemble de cette procédure est représenté sur la Figure I-1.

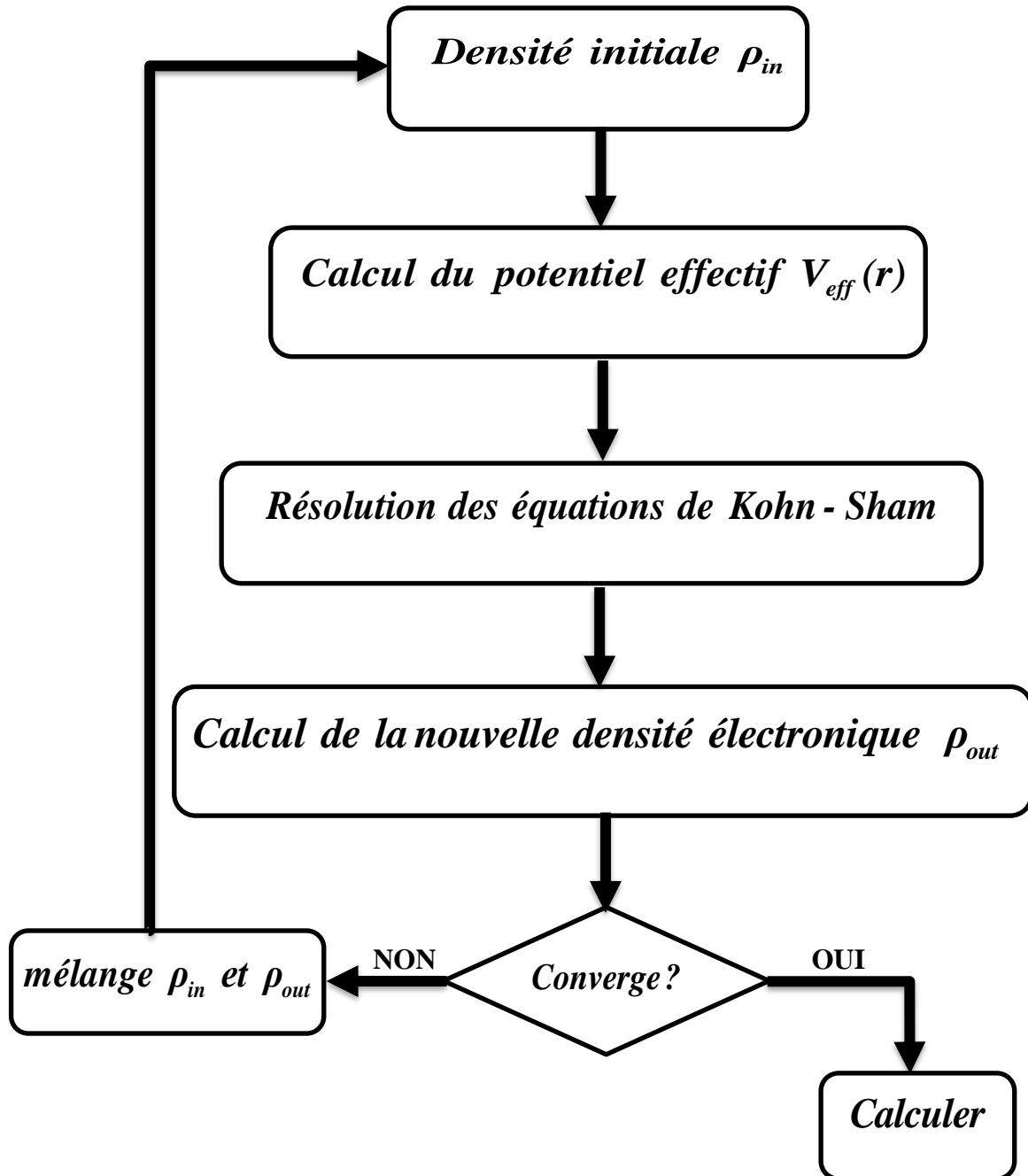


Figure I-1 : Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.

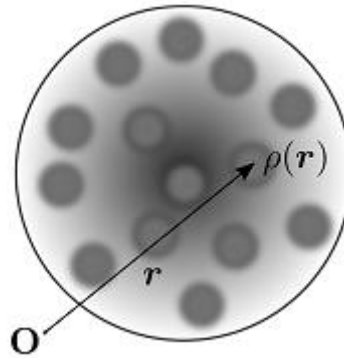
### I-7. Différents types de fonctionnelles :

La fonctionnelle d'échange et de corrélation présente la principale difficulté de la (DFT). Alors il faut faire des approximations sur ce terme.

#### I-7-1. L'approximation de la densité locale (LDA) :

Dans l'approximation de la densité locale (LDA : local Density approximation) [16]. Il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme.

Dans cette approximation, chaque volume infinitésimal du système contribue à l'énergie d'échange-corrélation par une grandeur égale à la même contribution d'un gaz homogène occupant le même volume infinitésimal, et qui a la même densité de charge totale du matériau d'origine dans ce volume.



**Figure I-2** – Illustration de l'approximation LDA : Le grand cercle représente le système réel considéré comme un gaz inhomogène de densité globale  $\rho_G$ . Les petits cercles représentent des volumes infinitésimaux remplis par un gaz homogène de densité locale  $\rho(r)$  égale à la densité  $\rho_G$  du système réel.

La fonctionnelle d'échange-corrélation suppose que la partie d'échange-corrélation de l'énergie totale de l'état fondamentale du système selon cette approche peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{I-31})$$

$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$  : représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité uniforme  $\rho$ .

La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut être divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I-32})$$

avec :

$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  : fonctionnelle d'échange.

$\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  : fonctionnelle de corrélation.

D'après la fonctionnelle d'échange de Dirac [11] :

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I-33})$$

### I-7-2. L'approximation du gradient généralisé :

L'approximation du gradient généralisé (GGA Generalized Gradient Approximation) est une amélioration possible de l'approximation LDA, consiste à rendre la fonctionnelle  $E_{xc}$  dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient [17]. Grâce à cette modification, la fonctionnelle  $E_{xc}$  rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Alors nous pouvons écrire l'énergie d'échange-corrélation sous la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{I-34})$$

$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})]$  : représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

### I-7-3. L'approximation mBJ (potentiel de Becke et Johnson modifié) :

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson (2006) [18], a été récemment publiée par Tran et Blaha [19]. C'est la fonctionnelle mbj (modified Becke Johnson) (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans la dernière version du code ab-initio Wien2k.

Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs les plus souvent utilisés tel que LDA [14] et GGA [5]. Messieurs Tran et Blaha proposent dans leur article publié le 3 Juin 2009 dans le journal Physical Review Letters, une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [18], sous la forme :

$$V_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c-2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{I-35})$$

avec :

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\nabla \psi_{i,\sigma}(r)|^2 : \text{ la densité des électrons.}$$

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

$$V_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left( 1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \right) : \text{ est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [Becke}$$

(1989)] qui a été proposé pour minimiser le potentiel coulombien. L'indice  $\sigma$  est la notation de spin.

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

$$b_{\sigma}(r) = \left( \frac{x_{\sigma}^3(r) e^{-x_{\sigma}(r)}}{8\pi \rho_{\sigma}(r)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I-36})$$

Le potentiel de Becke-Roussel proposé ici est à peu près équivalent au potentiel de Slater utilisé dans Beck et Johnson [18]. La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre  $c$  dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend  $c=1$  on retombe sur la fonctionnelle de Becke et Johnson [18]. Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement

de la racine carrée de la moyenne  $\frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)}$ .

La forme proposée pour  $c$  est la suivante :

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I-37})$$

$\alpha$  et  $\beta$  sont deux paramètres libre,  $V_{cell}$  le volume de la cellule unitaire du système.

$\alpha = -0.012$  sans dimension

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

**Références :**

- [1] C. Kittel. 5e édition Dunod. (1996).
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **87**, 457 (1927).
- [3] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by step introduction* (Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, K. U. Leuven, Belgium), 2002, ISBN 90-807215-1-4.
- [4] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [5] V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126 (1930), **62**, 795 (1930).
- [6] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
- [7] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, “Solid State physics”, Saunders College (1976).
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [9] E. Fermi, *Z. Phys.* **48**, 73 (1928).
- [10] L. H. Thomas, *Proc. Cam. Phil. Soc.* **26**, 376 (1930).
- [11] P. A. M. Dirac, “Note on exchange phenomena in the Thomas -Fermi atom” *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* **26**, 376 (1930).
- [12] L. F. Mireille, *Etude théorique de la diffusion de l’oxygène dans des oxydes diélectriques*, thèse, Université de Bordeaux 1, (2008).
- [13] A. Ibrahim, *Etude par les méthodes ab initio les propriétés structurales électroniques et optiques du VO<sub>2</sub> en vue de ses applications comme matériau intelligent*, thèse, Université A. Belkaid Tlemcen, (2016).
- [14] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **1133**, 140 (1965).
- [15] B. Raouf, *Etude de quelques problèmes quantiques dans le cadre du formalisme de la DFT : Application à l’étude d’alliages métalliques binaires*, thèse, Université Elhadj Lakhdar-Batna, (2015).
- [16] R. M. Martin, *electronic structure Basic Theory and practical methods*, Cambridge University Press (2004).
- [17] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [18] A. D. Becke and E. R. Johnson, *J. chem. Phys.* **124**. 221101 (2006).
- [19] F. Tran and P. Blaha, *Phys Rev. Lett* **102**, 226401 (2009).

---

---

# *Chapitre II*

---

---

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

## II-1. Introduction :

Différentes méthodes de calcul ont été développées, basées sur le formalisme de la DFT. Toutes utilisent le fait qu'il est possible de séparer les états électroniques en deux : les états de cœur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence.

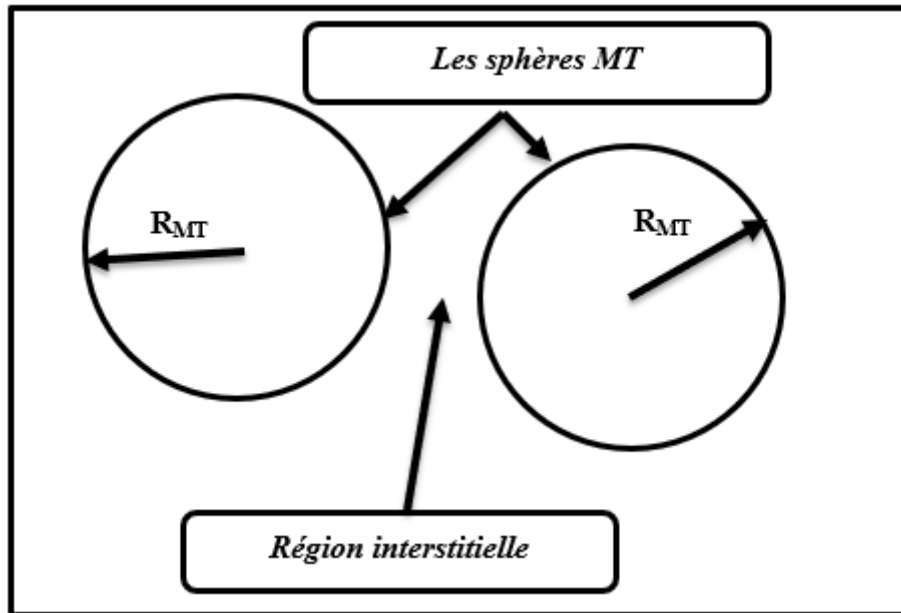
Quelque soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls états de valence. Les états de cœur sont traités soit par un calcul atomique ou bien leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de cœur étant ainsi éliminés. Par conséquent, les méthodes de la DFT sont classées en deux grandes catégories : les méthodes tout électrons et les approches dites pseudo-potentiels. De même pour les potentiels, il existe deux grandes classes : les potentiels tout électron et les pseudo-potentiels.

Dans la première catégorie, le potentiel peut être total (Full potentiel) dans le sens où aucune approximation n'est utilisée pour sa description. Si non, il peut être décrit par l'approximation Muffin Tin (MT) selon laquelle, le potentiel est supposé sphérique dans chaque atome du cristal.

Parmi les méthodes tout électron, on compte la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW). Cette méthode est plus précise à l'heure actuelle malgré qu'elle soit relativement lourde. Elle est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW).

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

En 1937, Slater a développé la méthode APW (Augmented Plane Wave) [1]. Dans laquelle il a introduit l'approximation muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation suppose que l'espace cristallin est divisée en deux régions, illustré sur la Figure II-1.



**Figure II-1 : Représentation de la partition de l'espace suivant l'approximation Muffin-Tin**

- La première est la région près des noyaux atomiques, où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, c'est-à-dire qu'ils varient fortement, selon une symétrie sphérique dans des sphères Muffin-Tin (MT) de rayon  $R_{MT}$ .
- La deuxième est la région entre les atomes, où le potentiel est considéré presque constant.

Les fonctions d'onde du cristal sont alors développées dans des bases différentes suivant la région considérée :

- À l'intérieur de la sphère de rayon  $R_{MT}$ , on a une base constituée par une combinaison linéaire des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques.
- Des ondes planes dans la région interstitielle.

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

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II-1})$$

avec :

$\Omega$  : le volume de la cellule unitaire.

$Y_{lm}$  : sont les harmoniques sphériques.

$R_{MT}$  : le rayon de la sphère.

$C_G, A_m$  : les coefficients de développement.

La fonction  $U_l(r)$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale. Elle s'écrit sous la forme :

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

avec :

$V(r)$  : la composante sphérique du potentiel à l'intérieure de la sphère.

$E_l$  : est l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par l'équation sont automatiquement orthogonales à chaque état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît à la limite de sphère [1]. Comme on peut remarquer à partir de l'équation suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (\text{II-3})$$

Où  $U_1$  et  $U_2$  sont les solutions radiales correspondantes aux énergies  $E_1$  et  $E_2$ , respectivement.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que :

- Les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.
- Quant aux fonctions radiales elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique.

L'approximation Muffin-Tin donne de très bons résultats pour les matériaux compacts à structure cubique a faces centrées, et de moins en moins bonne lorsque la symétrie du matériau diminue [1].

Il est toujours nécessaire que la fonction  $\varphi$  soit continue sur les limites des sphères MT pour assurer cette condition, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi après les calculs [2] :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_{MT})} \sum_G C_G j_l(|k+g|R_{MT}) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{II-4})$$

Où  $j_l$  sont les fonctions sphériques de Bessel,  $4\pi$  provient de la surface des sphères MT.

Les coefficients  $A_{lm}$  sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes  $C_G$  et les paramètres de l'énergie  $E_l$  sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G, se composant d'ondes planes dans la région interstitielle deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées APW.

Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_l$ . En conséquence, l'énergie  $E_l$  doit être égale à celle de la bande d'indice G. Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l(R_{MT})$  qui apparaît au dénominateur de l'équation. En effets, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_l(R_{MT})$  peut devenir nulle a la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées notamment celles proposées par koelling [3] et par Andersen [4].

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

La méthode FP-LAPW fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. Cette méthode est Une amélioration de la méthode APW développée par Andersen [4] koelling et arbman [3].

Dans la méthode FP-LAPW les fonctions de base à l'intérieure de la sphère sont des combinaisons linéaires de fonctions radiales  $U_l Y_{lm}$  et leurs dérivées  $\dot{U}_l Y_{lm}$ . Par rapport à

l'énergie. Les fonctions  $U_l$  sont définies exactement comme dans la méthode APW avec  $E_l$  fixe et la fonction  $\dot{U}_l$  doit satisfaire la condition suivante [2] :

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

Les fonctions radiales  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  assurent la continuité avec les ondes planes à la surface de la sphère MT. Les fonctions d'ondes ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode FP-LAPW [5], ainsi nous avons :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} \left[ A_{lm} U_l(r) + \beta_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II-6})$$

Où  $\beta_{lm}$  sont les coefficients de la dérivée de fonction par rapport à l'énergie, tel que la  $A_{lm}$  pour les fonctions  $U_l$ . Comme dans la méthode APW, les fonctions FP-LAPW sont des ondes planes uniquement dans la zone interstitielle et les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de  $E_l$  comme suit [6] :

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

Où  $O(E - E_l)^2$  est l'erreur quadratique en énergie.

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

#### II-4. Quelques avantages de la méthode FP-LAPW par rapport à la méthode APW :

- Les énergies des bandes au point k sont obtenues avec une seule diagonalisation dans la méthode LAPW. Alors que dans la méthode APW il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.

- Dans la méthode FP-LAPW le problème d'asymptote ne se pose pas, suite à l'introduction de la dérivée de la fonction radiale par rapport à l'énergie qui garantit le non découplage des ondes planes avec les fonctions radiales.
- Les fonctions de base de FP-LAPW ont une grande flexibilité à l'intérieur des sphères, ce qui présente une conséquence de la liberté variationnelle que celle de la méthode APW.

### II.5. Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ ) :

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

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers  $E_l$  devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_l$  doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même  $l$ .

### II-6. Amélioration de la méthode FP-LAPW :

La méthode FP-LAPW a pour objectif d'obtenir des énergies de bandes précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$ . Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies  $E_l$  au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : Par exemple, les matériaux avec des orbitales  $4f$  [7,8] et les éléments des métaux de transition [9-11]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur.

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

- L'usage des fenêtres d'énergie multiples.

- L'utilisation d'un développement en orbitales locales.

### II-6-1. Les fenêtres d'énergies multiples :

La technique la plus utilisée pour traiter le problème de l'état semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie  $E_i$  [4]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la Figure II-2.

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de  $E_i$  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  $U_i$  et  $\dot{U}_i$  sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère.

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

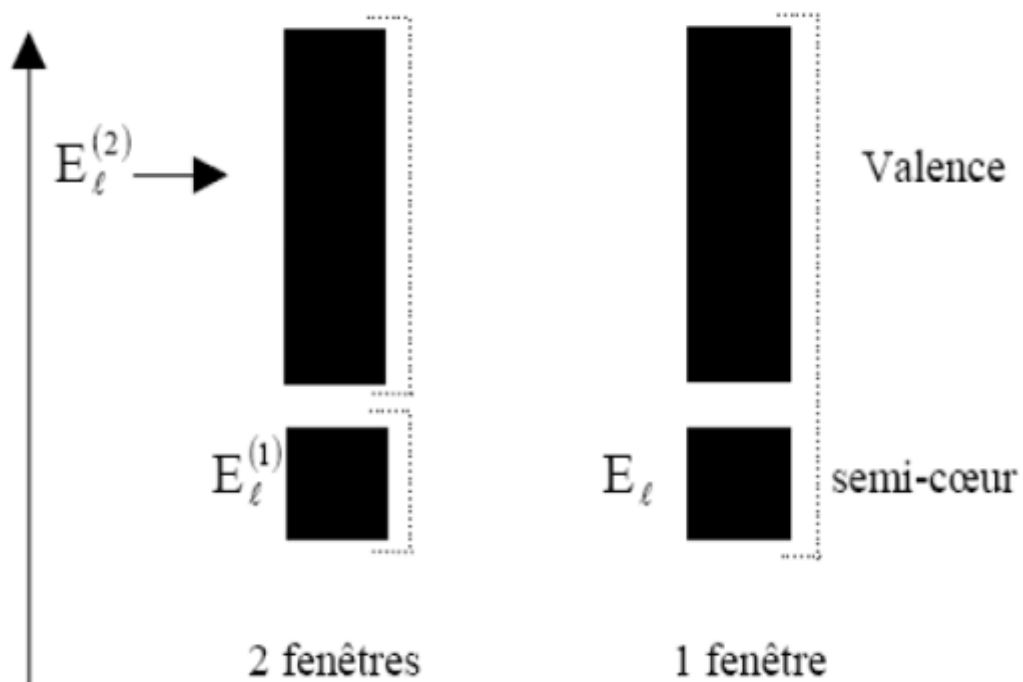


Figure II-2 : Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur

### II-6-2. Développement en orbital local :

Le développement de la méthode FP-LAPW consiste en une modification des orbitales locales de sa base afin d'éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie. Takeda [12], Smrcka [13], Petru [14], Schanghnessy [15] et Singh [16] proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

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

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

### II-7. Le code Wien2k :

Le code Wien2k a été développé à l'institut de Chimie des Matériaux à l'université Technique de Vienne (Autriche) par Blaha et ses collaborateurs [17]. Il a été distribué pour la première fois en 1990. Des versions du code WIEN original ont été développées (WIEN93, WIEN95, WIEN97 et WIEN2k).

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

**NN :** est un programme qui donne 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 Brillouin.

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

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

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

**LAPW1** : Calcul les bandes de valences, les valeurs propres et les vecteurs propres (résolution de l'équation de Kohn et Sham).

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

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

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

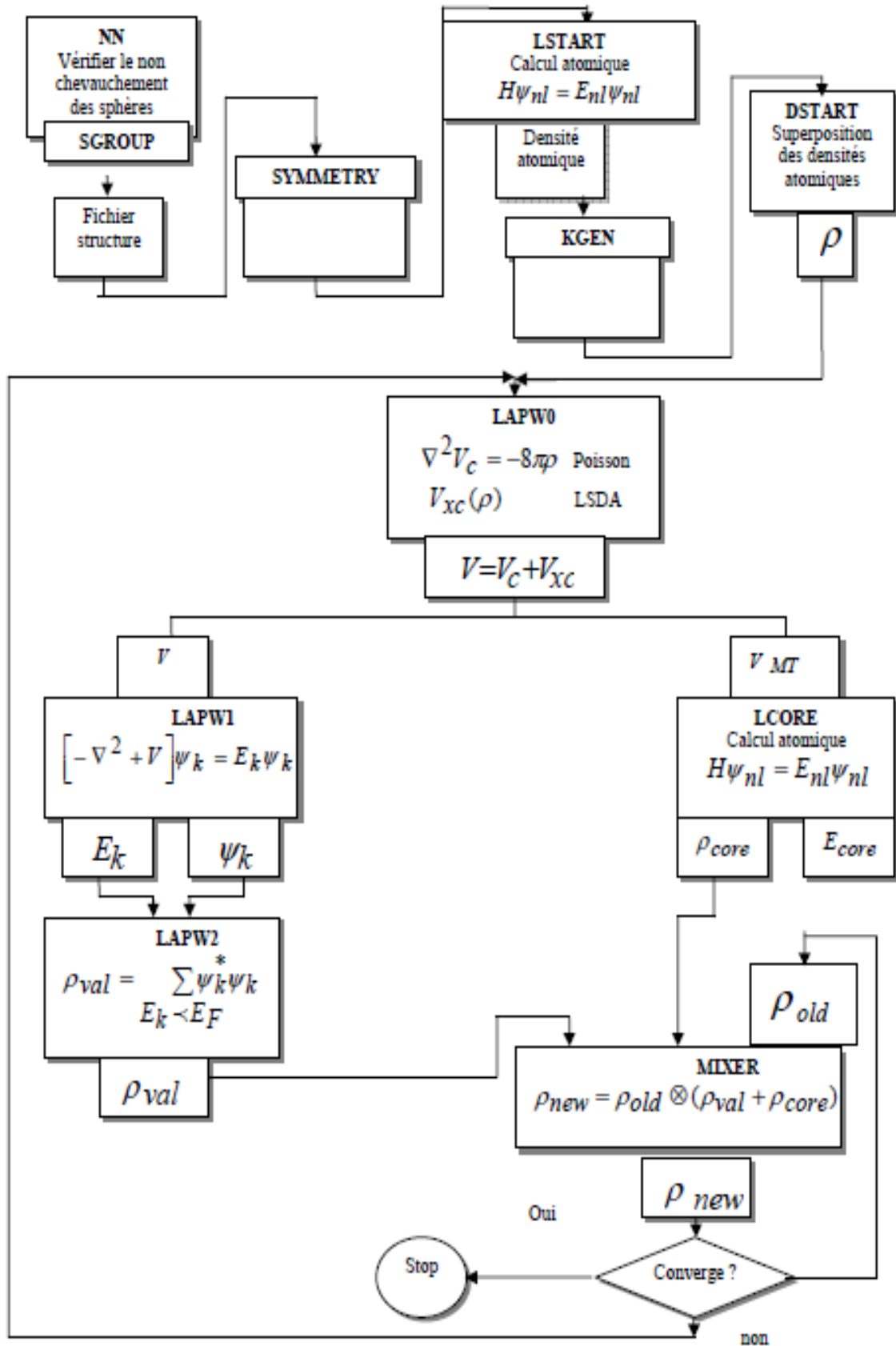


Figure II-3 : L'organigramme des programmes du code Wien2k.

**Références :**

- [1] J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [2] M. B. Kanoun, First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN:Mn systems, Thèse, Université de Tlemcen, (2004).
- [3] D. D. Koelling and G. O. Arbman, J. Phys. F **5**, 2041 (1975).
- [4] O. K. Andersen, Phys. Rev. **B12**, 3060 (1975).
- [5] J.M. Thijsen, Delft University of Technology, Computational Physics, Cambridge University press (1999).
- [6] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by step introduction (Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, K. U. Leuven, Belgium), 2002, ISBN 90-807215-1-4.
- [7] D. J. Singh, Phys. Rev. B **44**, 7451 (1991).
- [8] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B **42**, 8858 (1990).
- [9] D. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B **43**, 1441 (1991).
- [10] P. Blaha, D. J. Singh, P. I. Sorantin and K. Schwarz, Phys. Rev. B **46**, 1321 (1992).
- [11] D. J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B **46**, 5849 (1992).
- [12] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F **5**, 661 (1979).
- [13] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B **34**, 694 (1984).
- [14] J. Petru and L. Smrcka, Czech. J. Phys. B **35**, 62 (1985).
- [15] G. R. Evans, M. I. Drby, J. Phys. F **14**, 1671 (1987).
- [16] D. J. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991).
- [17] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).

---

---

# *Chapitre III*

---

---

*Généralités sur  
l'hydrogène et le  
métaux alcalino-  
terreux*

### III-1. Introduction :

Les énergies alternatives aux ressources énergétiques fossiles (pétrole, charbon et gaz naturel) sont devenues un véritable enjeu économique ces dernières années. Le réchauffement climatique de la planète qui découle de leur utilisation massive, la demande énergétique mondiale et la raréfaction des réserves sont les principales contraintes qui obligent les chercheurs de trouver d'autres ressources énergétiques propres comme par exemple les énergies renouvelables.

Parmi les nombreux vecteurs d'énergie alternative, l'utilisation de l'hydrogène qui présente une solution renouvelable, propre et réversible. Mais qui connaît, aussi une problématique du stockage. Pour résoudre ce problème les chercheurs s'intéressent, à la recherche et la prédiction des nouveaux matériaux qui peuvent stocker et utiliser l'hydrogène dans des conditions thermodynamiques très raisonnables.

### III-2. Généralités sur l'hydrogène :

Découvert par le chimiste anglais Henry Cavendish en 1766, 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 ».

De tous les éléments chimiques, l'hydrogène est le plus léger car il possède la structure atomique la plus simple : son noyau se compose d'un unique proton et son atome ne compte qu'un électron. Il tient donc la première place dans la classification périodique de Mendeleïev [1].

#### III-2-1. Quelques avantages d'hydrogène :

- Etant le plus léger de tous les gaz, du fait de sa légèreté est caractérisé par une diffusivité élevée et de ce fait il présentera moins de risques, tandis que des carburants liquides forment des bassins qui étendent le feu.
- Il est facile à transporter et il se trouve en très grande quantité sur terre combine à d'autres éléments comme dans l'eau.
- Sa contrôlabilité car il est stable et peu réactif à température ambiante.
- Il est particulièrement énergétique (1kg d'hydrogène libère environ 3 fois plus d'énergie qu'un kg d'essence).
- De plus lorsqu'il est produit à partir de ressources renouvelables, est considéré comme non polluant.

**III-2-2. Propriété physico-chimique de l'hydrogène :**

Le Tableau suivant rassemble les principales caractéristiques chimiques et physiques de l'hydrogène.

Désignation	Caractéristiques
Nom, symbole	Hydrogène, H
Série chimique	Non-métaux
Configuration électronique	1s <sup>1</sup>
Isotopes	Deutérium et le tritium
Masse atomique	1.0079g/mol
Rayon atomique	0.259 Å
Température de solidification	14K
Température d'ébullition	20.3 K
Densité gazeuse à 20.3K	1.34kg/m <sup>3</sup>
Electronégativité	2.1
Masse atomique	0.08988 g/l (gaz, pression atmosphérique et 20°C) 0.0708 g/ml (liquide, -253°C) 0.0706 g/ml (solide, -262°C)

*Tableau III-1 : Propriétés physico-chimiques de l'hydrogène [2,3].*

**III-3. Le stockage d'hydrogène :**

Le stockage de l'hydrogène est l'un des principaux obstacles à son utilisation comme vecteur énergétique. Pour bien représenter la problématique du stockage, il suffit juste d'imaginer que le volume qu'occupent 4 kg d'hydrogène, masse standard pour conduire sur une distance de l'ordre de 500 km, est de 49 m<sup>3</sup> dans les conditions normales de température et de pression. Ce volume est gigantesque [4]. 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. En raison de la petite taille de sa molécule, il est capable de traverser de nombreux matériaux, y compris certains métaux. L'hydrogène peut être stocké de trois formes :

- Gazeuse sous pression (de 200 à 700 bar).
- Liquide à basse température ( $T \geq 20.4K$ ).
- Solide (dans des hydrures métalliques).

### III-3-1. Le stockage gazeux :

Le stockage sous forme comprimée est le plus couramment utilisé actuellement. L'hydrogène est aujourd'hui stocké sous des pressions de 200 à 700 bars, il peut être stocké dans des petites bouteilles de 10 l et jusqu'à des grands réservoirs de 10 000 l. Les réservoirs doivent être faits dans un métal résistant à la corrosion et aux sollicitations mécaniques. Cette solution est satisfaisante pour des applications faisant intervenir de faibles quantités d'hydrogène (quelques kilogrammes, par exemple pour l'automobile), mais pose des problèmes d'encombrement et de sécurité, ou tout au moins d'acceptabilité par le grand public, dès lors qu'il s'agit de manipuler de très grandes quantités de gaz.

### III-3-2. Le stockage liquide :

La liquéfaction de gaz d'hydrogène nécessite de le refroidir jusqu'à 20K, le réservoir du stockage d'hydrogène doivent être parfaitement isolé. Pour éviter les pertes thermiques, le réservoir a une double paroi séparée par un espace, cette espace peut être sous vide, ou bien contenant des super isolants. La densité de l'hydrogène à l'état liquide à une température de 20K et une pression de 1 bar est de  $71,1 \text{ kg/m}^3$  (1 kg d'hydrogène occupe un volume de 13 L, ce qui est bien supérieure à celle de l'hydrogène gazeux sous pression) [3]. Cette méthode présente des grands inconvénients comme le phénomène d'évaporation, les difficultés techniques s'ajoutent le coût des réservoirs cryogéniques, ainsi que le coût de l'énergie consommée pour réaliser la liquéfaction.

### III-3-3. Le stockage solide :

Les recherches s'orientent actuellement vers une méthode de stockage plus efficace par rapport aux méthodes précédentes : le stockage de l'hydrogène sous forme solide, c'est-à-dire conservé au sein d'un autre matériau.

Certains matériaux ont en effet pour propriété d'adsorber (fixer en surface) ou d'absorber (fixer en profondeur) l'hydrogène de façon réversible, par changement des conditions de température ou de pression. Il s'agit de métaux appelés hydrures. Le stockage sous cette forme présente plusieurs avantages. D'une part, les hydrures métalliques permettent de stocker l'hydrogène avec de bonnes propriétés en termes de sécurité (basse pression), de rendement énergétique (pas de compression et température proche de l'ambiante) et de fiabilité (pas de système mécanique).

### III-4. Les hydrures :

Le terme « hydrure » désigne un composé chimique constitué d'hydrogène et d'un autre élément encore moins électronégatif. À l'origine ce terme était strictement réservé à des composés contenant des métaux mais la définition a été étendue à des composés où l'hydrogène a un lien direct avec un autre élément, où l'hydrogène est l'élément électronégatif.

### III-5. Les différentes classes des hydrures :

Leibowitz et Gibbs [5,6] ont classé les hydrures en trois principaux groupes selon les liaisons formées (Figure III.1). Ces hydrures sont :

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

Figure III-1 : Classification périodique des éléments donnant leur électronégativité (échelle de Pauling) et les différents hydrures formés.

### III-6. Les métaux alcalino-terreux :

On appelle métaux alcalino-terreux un certain nombre d'éléments, de propriétés voisines, qui constituent la deuxième colonne du tableau périodique des éléments. Ce sont, par ordre de complexité croissante : le béryllium (Be), le magnésium (Mg), le calcium (Ca), le strontium (Sr), le baryum (Ba) et le radium (Ra) [7], son nom est lié au fait que la position de ces éléments est comprise entre les alcalins et les terres-rares.

Le Tableau suivant présente quelques propriétés des métaux alcalino-terreux :

Propriété	L'élément					
	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Symbole						
Numéro atomique	4	12	20	38	56	88
Masse volumique à 20°C (10 <sup>3</sup> kg/m <sup>3</sup> )	1.848	1.738	1.55	2.63	3.62	5.5
Température de fusion °C	1287	649	839	768	727	700
Température de vaporisation °C	2500	1150	1494	1381	1850	1700
Rayon atomique (nm)	0.112	0.160	0.197	0.215	0.222	0.223
Électronégativité	1.47	1.23	1.04	0.99	0.97	0.97
Système cristallin	hcp	hcp	cfc	cfc	bcc	bcc

*Tableau III-2 : quelques propriétés des métaux alcalino-terreux [8].*

### III-7. Les matériaux étudiés :

La structure cristalline de l'hydrure de calcium a été étudiée pour la première fois par Zintl et Harder en 1935. Ils ont rapporté que le CaH<sub>2</sub> a une structure orthorhombique de groupe d'espace Pnma et ils ont déterminé les positions de l'atome de métal à partir des données de la diffraction des rayons X, mais ils ne pouvaient pas déterminer les positions de l'hydrogène. Une étude de diffraction neutronique réalisée par Bergsma et Loopstra conduit à des positions d'hydrogène essentiellement différentes de la première [9]. Récemment, certaines études, ont montré que CaH<sub>2</sub> peut transformer de la phase cotunnite vers une phase hexagonale compacte de groupe d'espace P6<sub>3</sub>/mmc [10].

SrH<sub>2</sub> et CaH<sub>2</sub> cristallisent dans la structure orthorhombique de type PbCl<sub>2</sub> avec un groupe d'espace Pnma. Chaque cellule élémentaire contient quatre molécules de SrH<sub>2</sub> avec deux sites non équivalents d'hydrogène [11], des expériences de la diffraction des rayons X ont été effectués pour étudier la possibilité d'une transition de phase structurale. Les résultats de la diffraction des rayons X confirment une transition de la structure cotunnite à la structure Ni<sub>2</sub>In à environ 8 GPa [12].

BaH<sub>2</sub> comme SrH<sub>2</sub> cristallise dans la structure orthorhombique avec un groupe d'espace Pnma, où chaque cellule unitaire contient quatre molécules BaH<sub>2</sub> [13]. Des expériences par la diffraction des rayons X en poudre ont été réalisées à température ambiante et sous haute pression sur le BaH<sub>2</sub> ou des transformations de phase successives ont été observées, la première était de la cotunnite à la structure Ni<sub>2</sub>In à 2.5 GPa et la deuxième la phase Hcp vers un réseau hexagonale simple à des pressions élevées autour de 50 GPa [14].

**Références :**

- [1] livret Hydrogène 2013. [www.cea.fr/multimedia/Documents/publications/livrets-thematiques/livretHydrogene 2013-web.pdf](http://www.cea.fr/multimedia/Documents/publications/livrets-thematiques/livretHydrogene%2013-web.pdf).
- [2] L. Mohammedi, Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des hydrures métalliques TiFe-H : Restitution totale et partielle de l'hydrogène, thèse, Université Ouargla, (2015).
- [3] C. L. Petrache, Phases et nouveaux composés à base de magnésium pour le stockage de l'hydrogène, thèse, Bordeaux 1, (2008).
- [4] L. Zhou, "Progress and problems in hydrogen storage methods", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **9**, 395 (2005).
- [5] G. G. Libowitz. Ed. W.A. Benjamin, Inc, New-York (1965).
- [6] T. R. P. Gibb. *Progress in Inorg. Chem*, Ed. Inter science Publishers, Inc, New-York (1965).
- [7] histoire de France (1996). [www.histordefrance.fr/encyclopidie/sciences\\_physiques/m/metaux\\_alcalino-terreux.htm](http://www.histordefrance.fr/encyclopidie/sciences_physiques/m/metaux_alcalino-terreux.htm).
- [8] Encyclopaedia Universalis. [www.universalis.fr/media/V010690/](http://www.universalis.fr/media/V010690/).
- [9] A. Andresen, A. Maeland and D. Slotfeldt-Ellingsen, *J. Sol. St. Chem.* **20**, 93 (1977).
- [10] J. Tse, D. Klug, S. Desgreniers, J. Smith, R. Flacau, Z. Liu, J. Hu, N. Chen and D. Jiang, *Phys, Rev. B* **75**, 134108 (2007).
- [11] A. El Gridani, R. D. El Bouzaidi and M. El Mouhtadi, *J. Mol. Struct.* **531**, 193 (2000).
- [12] J. S. Smith, S. Desgreniers, D. D. Klug and S. T. John, *Sol. St. Com.* **149**, 830 (2009).
- [13] A. El Gridani, R. D. El Bouzaidi and M. El Mouhtadi, *J. Mol. Struct.* **577**, 161 (2002).
- [14] K. Kinoshita, M. Nishimura, Y. Akahama and H. Kawamura, *Sol. St. Com.* **141**, 69 (2007).

---

---

# *Chapitre IV*

---

---

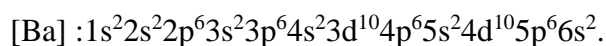
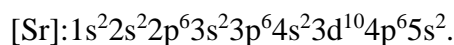
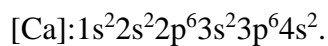
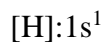
*Résultats et discussion*

### IV-1. Introduction :

Les hydrures sont des matériaux prometteurs, qui peuvent être utilisés dans les batteries rechargeables, les cellules, les réfrigérateurs, les capteurs, les commutateurs optiques, ainsi que dans le stockage de chaleur, en industrie nucléaire et dans la purification de l'hydrogène. Par conséquent, il est nécessaire d'étudier leurs propriétés, pour pouvoir concevoir des hydrures appropriés pour les applications spéciales. L'étude des hydrures métaux alcalino-terreux est importante car elle peut aider à comprendre les propriétés de l'hydrogène qui améliore les propriétés de stockage. Les hydrures que l'hydrogène forme par réaction avec les métaux alcalino-terreux (Ca, Sr et Ba) sont stoechiométriquement stable.

Dans ce chapitre nous avons présenté les différents résultats obtenus sur l'étude des propriétés structurales des hydrures  $XH_2$  ( $X = Ca, Sr, \text{ et } Ba$ ) telles que (le paramètre du réseau, le module de compressibilité, et sa dérivée...) les propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totales et partielles), ainsi que la stabilité de leurs structures cristallines. Cette partie sera donc consacrée à l'interprétation de nos résultats ainsi qu'à leur comparaison avec certains travaux expérimentaux et théoriques disponibles dans la littérature.

La configuration électronique de chaque élément est :



### VI-2. La structure cristalline des hydrures $XH_2$ ( $X = Ca, Sr \text{ et } Ba$ ) :

Les hydrures  $XH_2$  cristallisent dans les conditions ambiantes dans la structure orthorhombique avec un groupe d'espace  $Pnma$  (phase cotunnite de type  $PbCl_2$ ). L'hydrure  $XH_2$  possède 4 molécules dans la maille primitive. Il y a donc en total 12 atomes par maille Figure IV-1. Récemment, certaine expérience montre qu'ils peuvent se transformer vers une phase hexagonale compacte (Hcp de type  $Ni_2In$ ) avec un groupe d'espace  $P6_3/mmc$ . Elle possède deux molécules par maille donc  $XH_2$  contient 6 atomes (Figure IV-2). Pour  $XH_2$ , l'atome X est entouré de 9 atomes d'hydrogène dans la phase cotunnite et 11 atomes d'hydrogène dans la phase hexagonale.

Les atomes se trouvent dans les positions illustrées dans le Tableau suivant :

L'hydrure	La phase	Les positions atomiques		
		X	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>
CaH <sub>2</sub>	Cotunnite	[0.239,0.25,0.109]	[0.355,0.25,0.427]	[0.978,0.25,0.676]
		[0.238,0.25,0.107] <sup>[6]</sup>	[0.357,0.25,0.426] <sup>[6]</sup>	[0.973,0.25,0.676] <sup>[6]</sup>
	Hcp	[0.333,0.666,0.25]	[0.333,0.666,0.75]	[0,0,0]
		[0.333,0.666,0.25] <sup>[8]</sup>	[0.333,0.666,0.75] <sup>[8]</sup>	[0,0,0] <sup>[8]</sup>
SrH <sub>2</sub>	Cotunnite	[0.260,0.25,0.887]	[0.643,0.25,0.930]	[0.031,0.25,0.176]
		[0.260,0.25,0.889] <sup>[6]</sup>	[0.630,0.25,0.920] <sup>[6]</sup>	[0.050,0.25,0.170] <sup>[6]</sup>
	Hcp	[0.333,0.666,0.25]	[0.333,0.666,0.75]	[0,0,0]
		[0.333,0.666,0.25] <sup>[9]</sup>	[0.333,0.666,0.75] <sup>[9]</sup>	[0,0,0] <sup>[9]</sup>
BaH <sub>2</sub>	Cotunnite	[0.261,0.25,0.883]	[0.645,0.25,0.932]	[0.034,0.25,0.175]
		[0.260,0.25,0.887] <sup>[6]</sup>	[0.655,0.25,0.927] <sup>[6]</sup>	[0.029,0.25,0.187] <sup>[6]</sup>
	Hcp	[0.333,0.666,0.25]	[0.333,0.666,0.75]	[0,0,0]
		[0.333,0.666,0.25] <sup>[12]</sup>	[0.333,0.666,0.75] <sup>[12]</sup>	[0,0,0] <sup>[12]</sup>

**Tableau IV-1 : Les positions atomiques pour les hydrures XH<sub>2</sub> (X= Ca, Sr et Ba).**

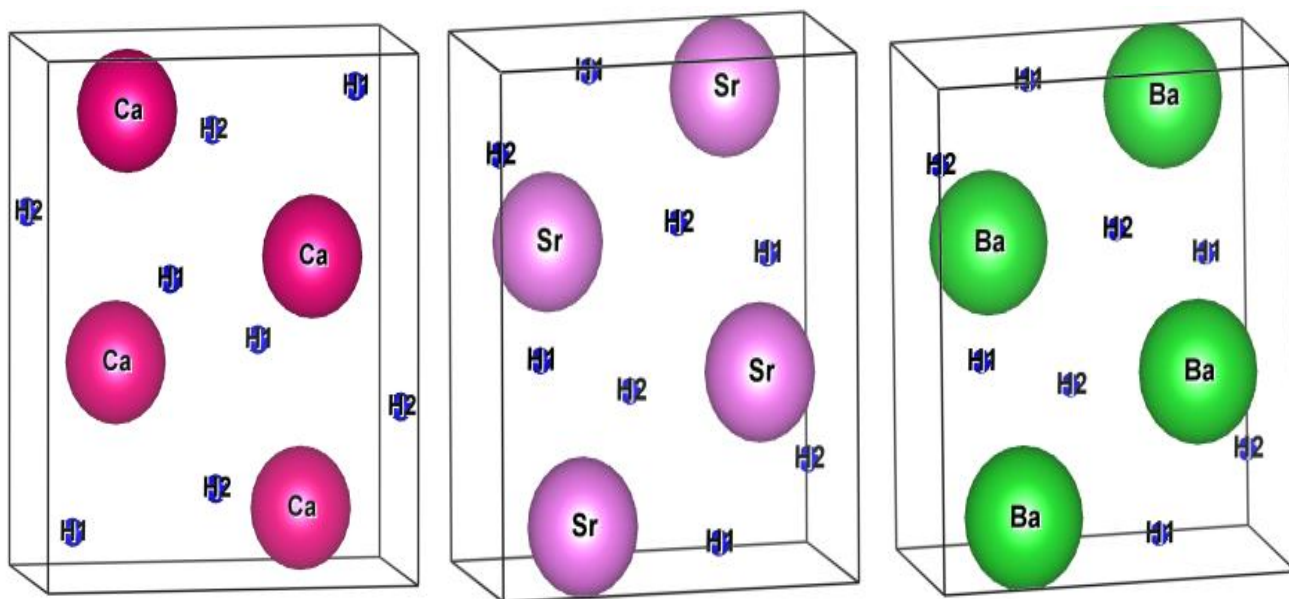


Figure IV-1 : Structure cristalline des hydrures  $XH_2$  dans la phase cotunnite.

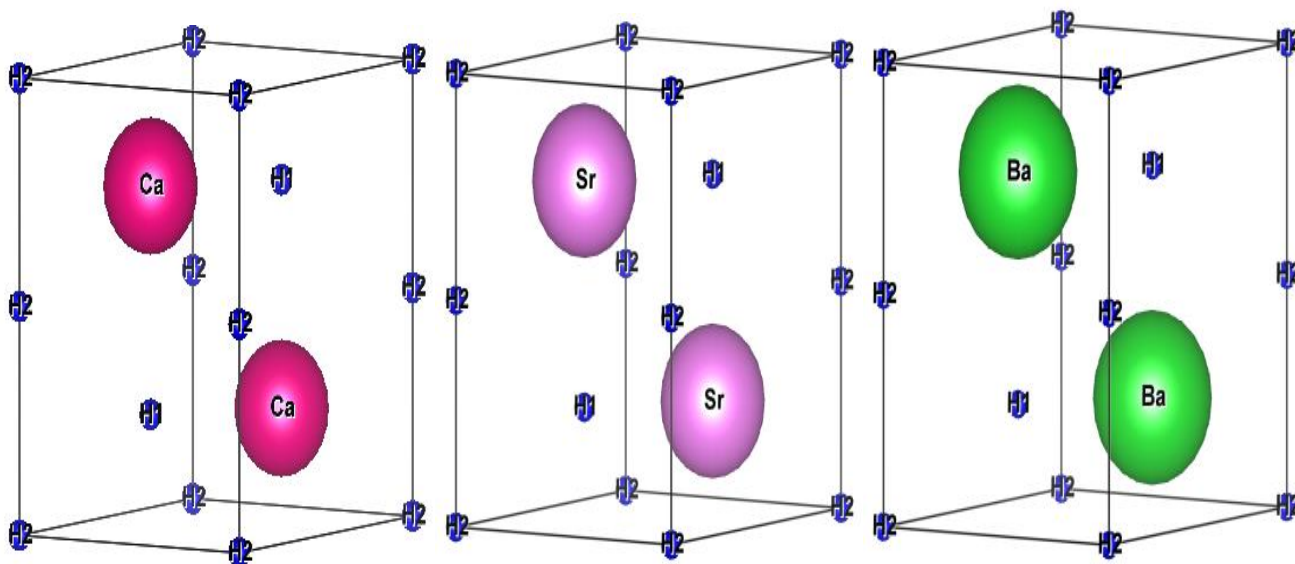


Figure IV-2 : Structure cristalline des hydrures  $XH_2$  dans la phase hexagonale.

### IV-3. Détails des calculs :

Nous avons effectué nos calculs en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel totale (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k [1]. 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 [2].
- L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerhof [3].

Pour améliorer les gaps énergétiques nous avons utilisé l'approximation mBJ (modified Becke-Johnson) [4].

Dans le cadre de la méthode des ondes planes augmentées à potentiel totale FP-LAPW, la cellule unitaire est devisée en deux régions :

- Une région constituée de sphères qui ne se chevauchent pas entourant les sites atomiques (sphères muffin-tin), de rayons  $R_{MT}$ .
- Une région interstitielle située entre les sphères.

Les fonctions d'onde de Kohn et Sham sont développées en termes d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères muffin-tin pour une valeur maximale de  $l_{max}=10$  et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure  $R_{MT} * K_{max}$  ( $R_{MT}$  est le plus petit Rayon de Muffin-Tin et le  $K_{max}$  est la valeur de coupure pour les ondes plane).

Les valeurs des paramètres importants utilisé dans nos calculs ont été déterminé par des tests de convergence. Ceci fait intervenir le nombre de points spéciaux dans la zone de Brillouin ainsi que le paramètre de coupure  $R_{MT} * K_{max}$ . Les valeurs optimisées que nous avons utilisées pour la suite de nos calculs sont représentés sur le Tableau (IV-2).

L'hydrure	La phase	Approximation	$R_{MT} * K_{max}$	$K_{points}$	$R_{MT} (X)$	$R_{MT} (H)$
CaH <sub>2</sub>	Cotunnite	GGA	8.5	800	2.4	1.6
		LDA	8.5	800	2.28	1.52
	Hcp	GGA	9.5	900	2,3	1.67
		LDA	9.5	700	2,3	1.67
SrH <sub>2</sub>	Cotunnite	GGA	8.5	800	2,4	1,6
		LDA	8.5	800	2,4	1,6
	Hcp	GGA	9.5	900	2,3	2
		LDA	9	700	2.3	1.67
BaH <sub>2</sub>	Cotunnite	GGA	8.5	800	2,5	1,7
		LDA	8.5	800	2.5	1.7
	Hcp	GGA	9.5	1200	2.3	2
		LDA	9	900	2.3	2

**Tableau IV-2 : Les valeurs de  $R_{MT} * K_{max}$ ,  $K_{points}$ ,  $R_{MT}$  utilisées dans les calculs pour les hydrures  $XH_2$  ( $X= Ca, Sr$  et  $Ba$ )**

#### IV-4. Les propriétés structurales :

##### IV-4-1. Détermination des paramètres structuraux des composés :

L'étape la plus importante dans un calcul est la détermination des propriétés d'un matériau donné à partir de sa structure à l'échelle microscopique. Ces propriétés sont les paramètres de la maille (a, b et c), le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$ , l'énergie totale a été calculée en fonction du volume, la courbe obtenue a été ensuite interpolée par l'équation d'état de Murnaghan [5] donnée par :

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

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

Le module de compressibilité est donné par :

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

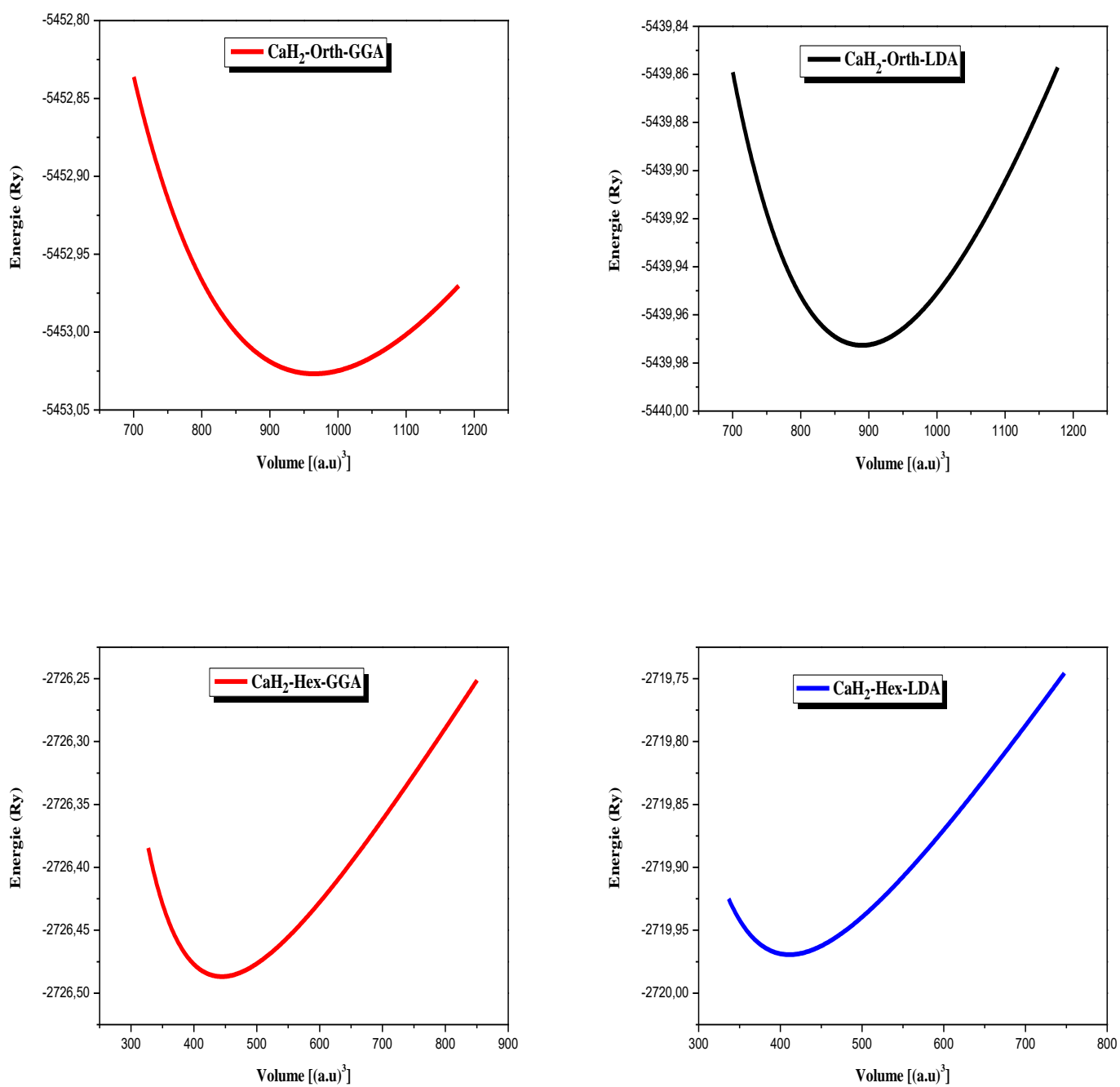
La dérivée du module de compressibilité est donnée par :

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

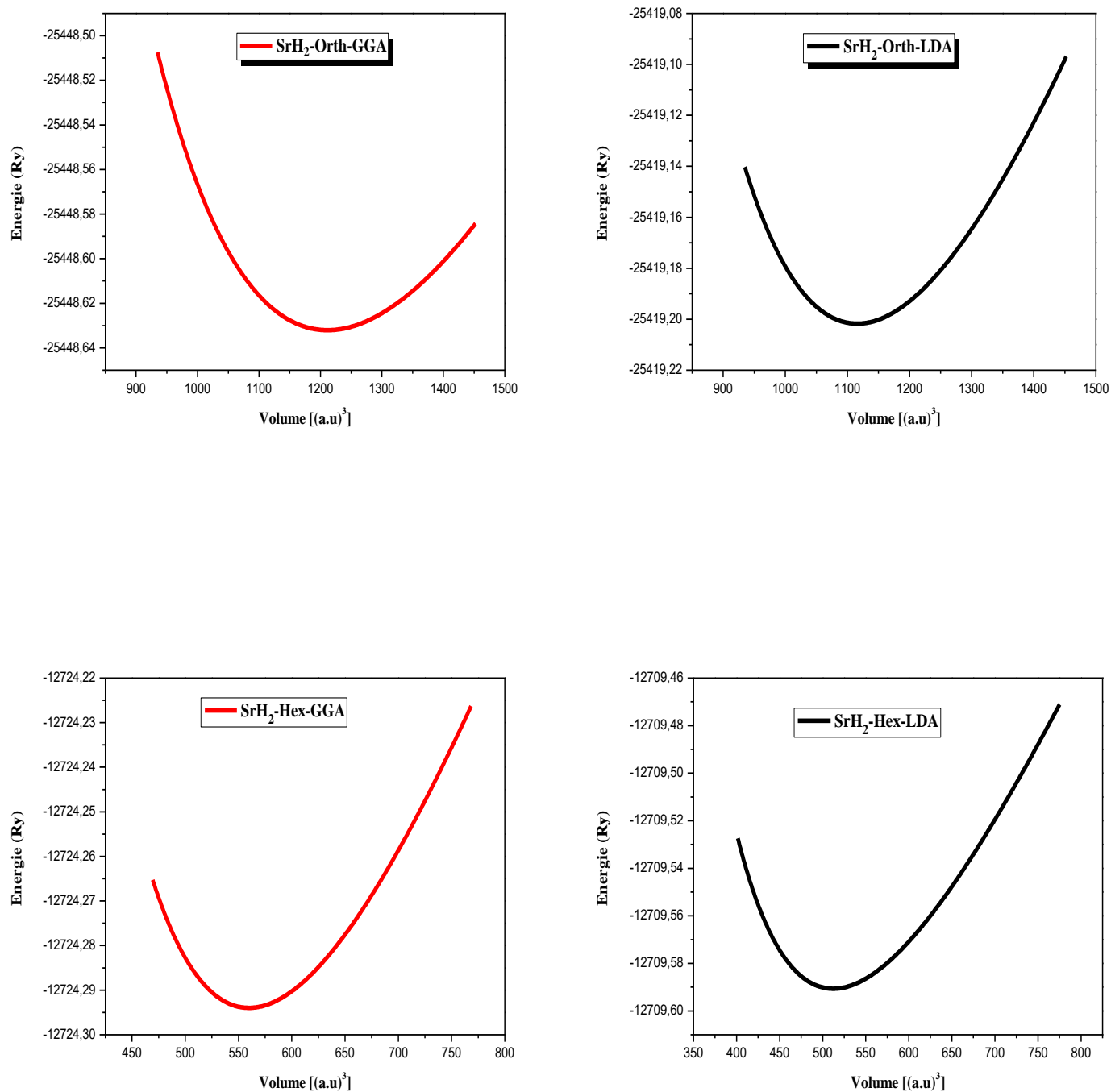
Dans les Figures (IV-3 et IV-4) ci-dessous nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les hydrures  $\text{CaH}_2$  et  $\text{SrH}_2$  dans les deux phases.

La variation de l'énergie totale en fonction du volume et la déviation des rapports des paramètres de mailles  $b/a$  et  $c/a$  pour l'hydruire  $\text{BaH}_2$  dans les deux phases est représentée sur les Figures (IV-5 et IV-6).

Nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que les constantes du réseau, module de compressibilité ( $B$ ) en GPa, la dérivée ( $B'$ ) et l'énergie ( $E_0$ ) en Ry à l'équilibre en utilisant la LDA et GGA de  $\text{XH}_2$  ( $X = \text{Ca}, \text{Sr}$  et  $\text{Ba}$ ) dans le Tableau IV-3.



*Figure IV-3 : La variation de l'énergie en fonction du volume du  $\text{CaH}_2$  dans les deux phases calculées par LDA et GGA.*



**Figure IV-4 :** La variation de l'énergie en fonction du volume du SrH<sub>2</sub> dans les deux phases calculées par LDA et GGA.

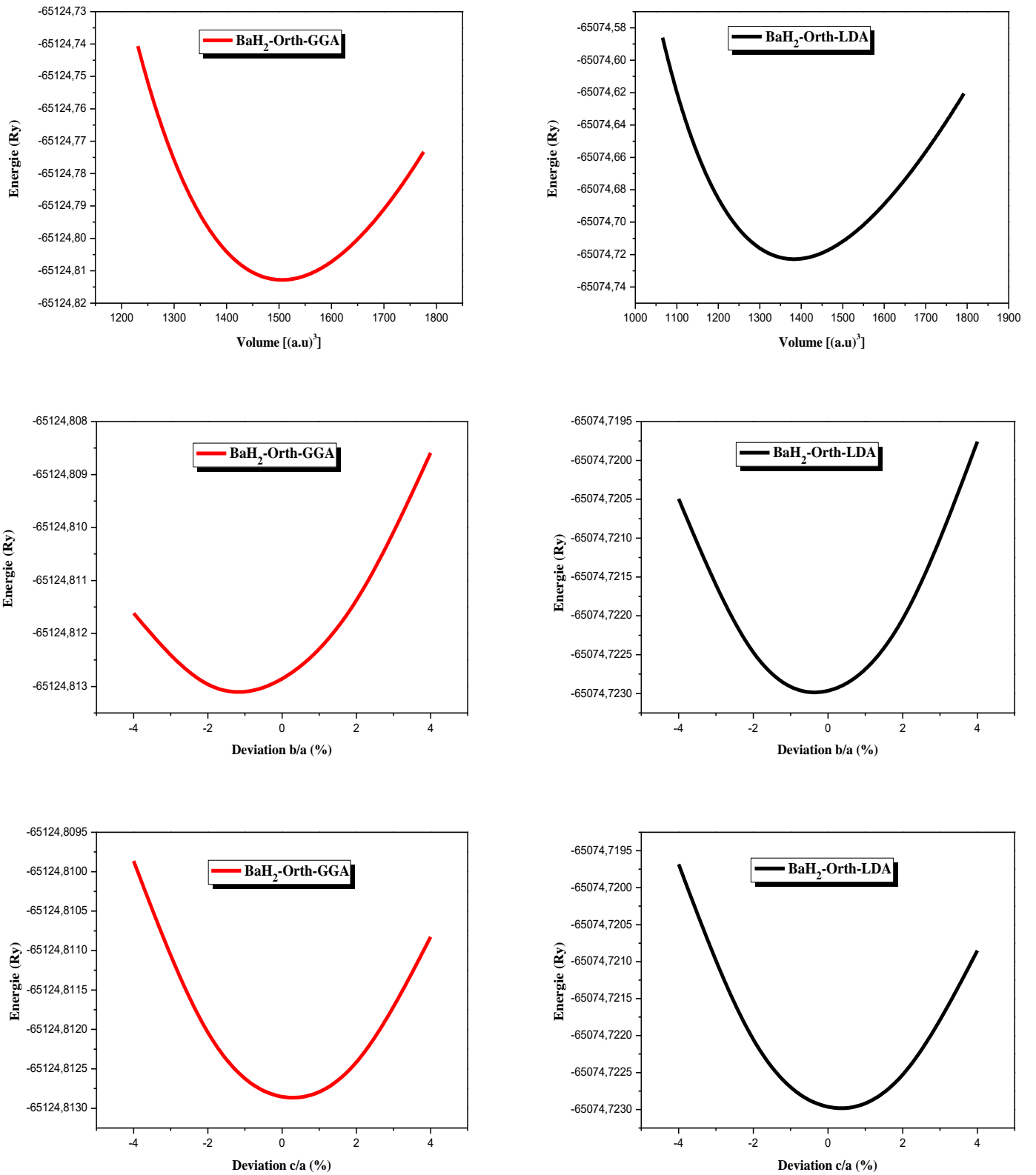


Figure IV-5 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume et la déviation des rapports des paramètres de mailles  $b/a$  et  $c/a$  pour l'hydruure  $BaH_2$  dans la phase cotunnite.

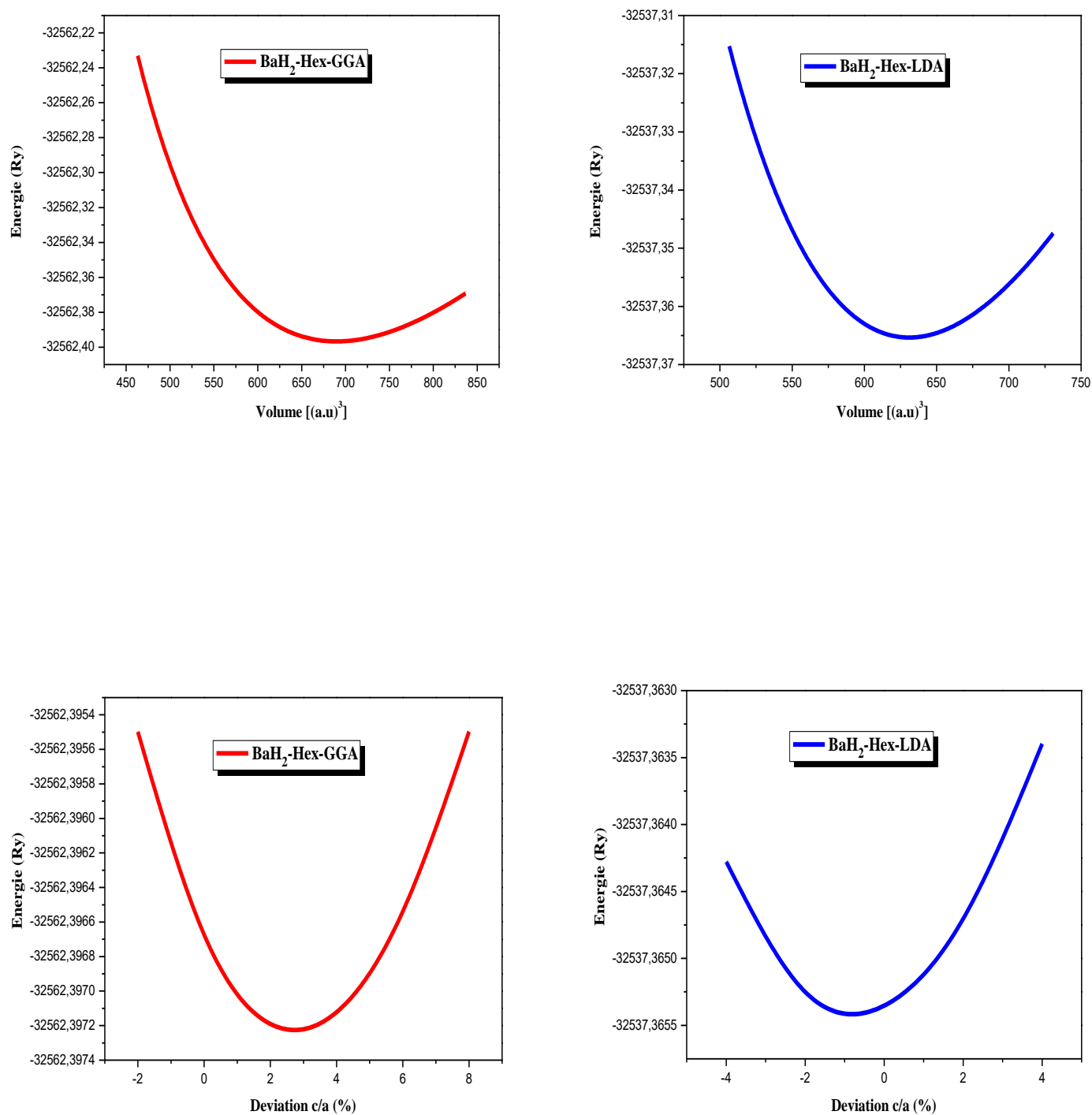


Figure IV-6 : La variation de l'énergie en fonction du volume et la déviation du rapport  $c/a$  du BaH<sub>2</sub> dans la phase hexagonale.

L'hydrure	La phase		GGA	LDA	Exp	Théorique	
						GGA	LDA
CaH <sub>2</sub>	Cotunnite	a	5.893	5.736	5.925 <sup>[6]</sup>	5.88 <sup>[7]</sup>	5.70 <sup>[7]</sup>
		b	3.585	3.502	3.581 <sup>[6]</sup>	3.56 <sup>[7]</sup>	3.47 <sup>[7]</sup>
		c	6.764	6.590	6.776 <sup>[6]</sup>	6.75 <sup>[7]</sup>	6.58 <sup>[7]</sup>
		b/a	0.608	0.610	0.604 <sup>[6]</sup>	0.605 <sup>[7]</sup>	0.608 <sup>[7]</sup>
		c/a	1.147	1.148	1.143 <sup>[6]</sup>	1.147 <sup>[7]</sup>	1.154 <sup>[7]</sup>
		B	47.30	55.90	/	45.08 <sup>[11]</sup>	/
		B'	3.40	3.72	/	3.28 <sup>[11]</sup>	/
		E <sub>0</sub>	-5453.0267	-5439.9726	/	/	/
	Hcp	a	3.866	3.767	3.54 <sup>[8]</sup>	3.7 <sup>[11]</sup>	/
		c	5.309	5.069	4.58 <sup>[8]</sup>	4.85 <sup>[11]</sup>	/
		c/a	1.373	1.345	1.293 <sup>[8]</sup>	1.310 <sup>[11]</sup>	/
		B	53.58	65.19	/	56.59 <sup>[11]</sup>	/
		B'	4.53	4.71	/	2.83 <sup>[11]</sup>	/
		E <sub>0</sub>	-2726.4868	-2719.9637	/	/	/
SrH <sub>2</sub>	Cotunnite	a	6.346	6.174	6.361 <sup>[6]</sup>	6.35 <sup>[7]</sup>	6.16 <sup>[7]</sup>
		b	3.825	3.747	3.857 <sup>[6]</sup>	3.85 <sup>[7]</sup>	3.77 <sup>[7]</sup>
		c	7.299	7.124	7.303 <sup>[6]</sup>	7.29 <sup>[7]</sup>	7.13 <sup>[7]</sup>
		b/a	0.602	0.606	0.606 <sup>[6]</sup>	0.606 <sup>[7]</sup>	0.612 <sup>[7]</sup>
		c/a	1.150	1.153	1.148 <sup>[6]</sup>	1.148 <sup>[7]</sup>	1.157 <sup>[7]</sup>
		B	38.50	45.82	/	35.03 <sup>[11]</sup>	/
		B'	3.58	3.87	/	6.907 <sup>[11]</sup>	/
		E <sub>0</sub>	-25448.6320	-25419.2017	/	/	/
	Hcp	a	4.176	4.054	3.958 <sup>[9]</sup>	4.02 <sup>[11]</sup>	/
		c	5.693	5.414	5.253 <sup>[9]</sup>	5.06 <sup>[11]</sup>	/
		c/a	1.363	1.335	1.327 <sup>[9]</sup>	1.258 <sup>[11]</sup>	/
		B	42.56	50.33	/	46.86 <sup>[11]</sup>	/
		B'	4.07	4.11	/	3.265 <sup>[11]</sup>	/
		E <sub>0</sub>	-12724.2939	-12709.5906	/	/	/
BaH <sub>2</sub>	Cotunnite	a	6.799	6.608	6.789 <sup>[6]</sup>	6.84 <sup>[7]</sup>	6.59 <sup>[7]</sup>
		b	4.097	4.028	4.171 <sup>[6]</sup>	4.16 <sup>[7]</sup>	4.08 <sup>[7]</sup>
		c	7.887	7.673	7.852 <sup>[6]</sup>	7.87 <sup>[7]</sup>	7.69 <sup>[7]</sup>
		b/a	0.602	0.609	0.614 <sup>[6]</sup>	0.608 <sup>[7]</sup>	0.619 <sup>[7]</sup>
		c/a	1.160	1.161	1.156 <sup>[6]</sup>	1.150 <sup>[7]</sup>	1.166 <sup>[7]</sup>
		B	30.77	36.5	/	31.26 <sup>[11]</sup>	/
		B'	3.60	3.63	/	3.65 <sup>[11]</sup>	/
		E <sub>0</sub>	-65124.8128	-65074.7228	/	/	/
	Hcp	a	4.477	4.346	4.359 <sup>[10]</sup>	4.25 <sup>[11]</sup>	/
		c	6.014	5.684	5.850 <sup>[10]</sup>	5.57 <sup>[11]</sup>	/
		c/a	1.343	1.307	1.342 <sup>[10]</sup>	1.310 <sup>[11]</sup>	/
		B	34.34	41.97	/	34.26 <sup>[11]</sup>	/
		B'	3.53	3.69	/	3.83 <sup>[11]</sup>	/
		E <sub>0</sub>	-32562.3967	-32537.3653	/	/	/

**Tableau IV-3 : Valeurs calculées des constantes de réseau (a, b et c) en Å, module de compressibilité (B) en GPa, la dérivée (B') et l'énergie (E<sub>0</sub>) en Ry à l'équilibre en utilisant la LDA et GGA de XH<sub>2</sub> (X= Ca, Sr et Ba).**

Nos calculs permis de retirer les conclusions suivantes :

- L'augmentation du paramètre du réseau dans la même phase à l'équilibre lors du remplacement de l'atome Ca par Sr ou Ba quelque soit l'approximation utilisée. Les valeurs obtenues dans l'approximation LDA sont inférieures à celles trouvées dans l'approximation GGA.
- La diminution de la valeur du module de compressibilité dans la même phase lors du remplacement de l'atome Ca par Sr ou Ba quelque soit l'approximation utilisée. Ce qui signifie que le matériau devient plus compressible. Les valeurs obtenues dans l'approximation LDA sont supérieures à celles trouvées dans l'approximation GGA.
- Lors du passage de la phase Cotunnite vers la phase Hcp, le module de compressibilité augmente pour les trois hydrures. Pour les deux phases cotunnite et Hcp sont plutôt proches mais c'est la phase Hcp qui présente la rigidité la plus élevée bien qu'elle soit moins stable que la phase cotunnite.
- Nous pouvons conclure que les résultats du calcul sont en bon accord avec les mesures expérimentales et théoriques [6-11] pour ce qui concerne les paramètres de maille et les modules de compression.

#### IV-4-2. Etude de la stabilité des phases :

Nous avons calculé la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les trois hydrures  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{SrH}_2$  et  $\text{BaH}_2$  dans les phases cotunnite et hexagonale compact (Hcp), en utilisant les deux approximations LDA et GGA.

La Figure (IV-7) présente la variation de l'énergie totale en fonction du volume des deux différents structures du composés  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{SrH}_2$  et  $\text{BaH}_2$ .

A partir de la figure IV-7 :

- On constate que la phase la plus stable pour les matériaux  $\text{CaH}_2$  et  $\text{SrH}_2$  est la phase cotunnite quelques soit l'approximation appliquée (LDA ou GGA).
- La phase la plus stable pour le  $\text{BaH}_2$  est la phase cotunnite par l'application de l'approximation GGA. Par contre la phase hexagonale est la plus stable par l'application de l'approximation LDA avec une différence d'énergie égale à  $3.95 \cdot 10^{-3}$  Ry entre les deux phases.
- L'effet de l'approximation est très importante sur la propriété physique.

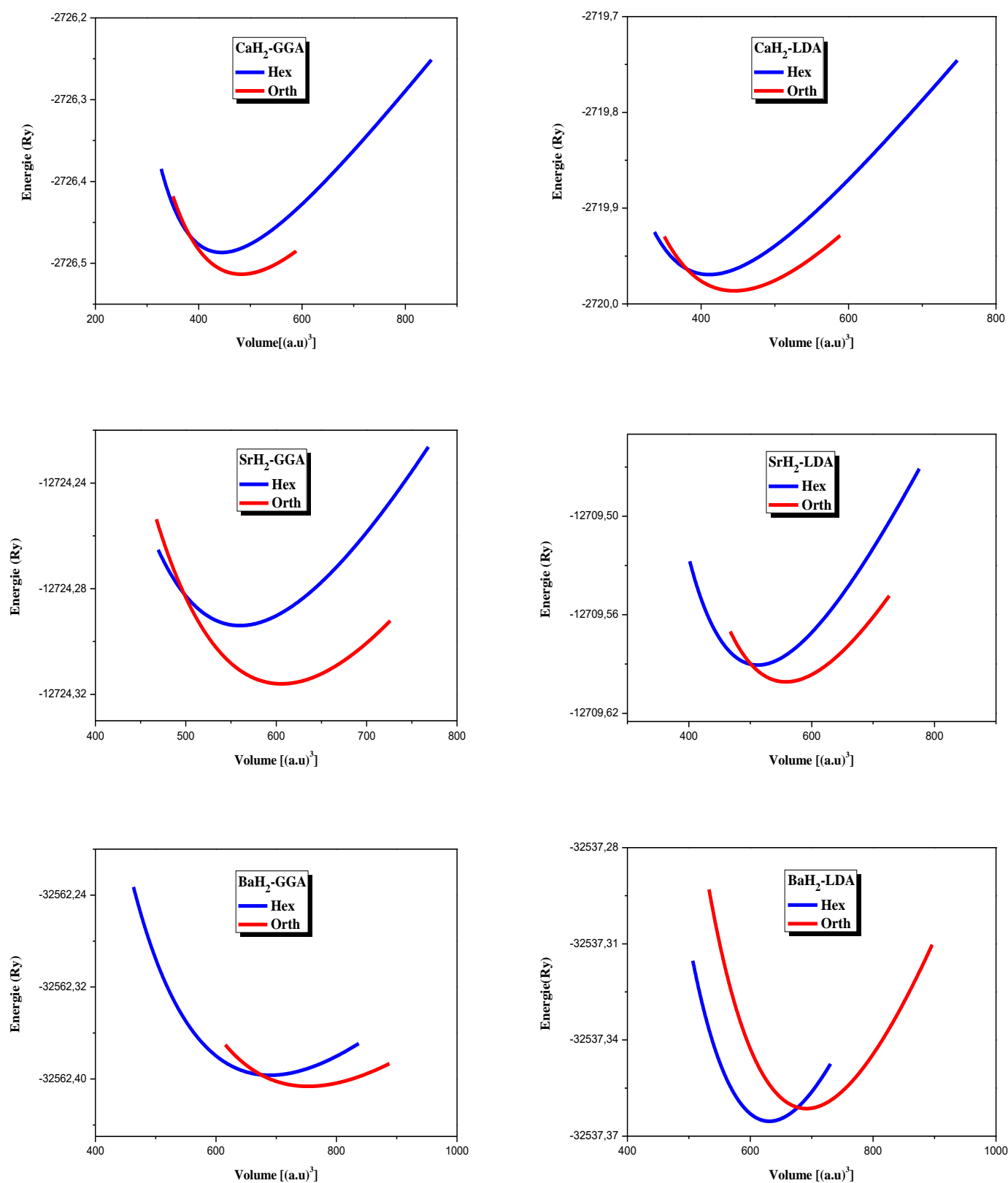


Figure IV-7 : La variation de l'énergie en fonction du volume pour les hydrures XH<sub>2</sub> dans les phases cotunnite et hexagonal en utilisant les deux approximations LDA et GGA.

### IV-4-3. Transformation structurale des phases à haute pression :

L'application de la pression sur un matériau cristallin conduit à la réduction de son volume et à une certaine valeur de la pression dite pression de transition ( $P_t$ ), le matériau change sa phase structurale de la phase la plus stable dans les conditions thermodynamiques ambiantes vers une autre phase plus compacte.

D'après la Figure (IV-7) :

- A haute pression les hydrures  $\text{CaH}_2$  et  $\text{SrH}_2$  subissent une transition de phase structurale de la phase cotunnite vers la phase Hexagonale quel que soit l'approximation utilisée (GGA ou LDA)
- Le  $\text{BaH}_2$  subit une transformation de phase structurale de la phase cotunnite vers la phase Hexagonale par l'application de l'approximation GGA. Pour l'approximation LDA il n'y a pas de transformation de phase. La différence d'énergie entre les deux phases égale à  $3.95 \cdot 10^{-3}$  Ry.

Pour calculer la pression de transition ( $P_t$ ) on a utilisé deux méthodes :

**La première méthode** : pour trouver la pression de transition ( $P_t$ ), à partir des courbes  $E(V)$  on a calculé la tangente :

$$P_t = \left| \frac{E_2 - E_1}{V_2 - V_1} \right| \quad (\text{IV-4})$$

Les transformations de phase pour les trois hydrures sont illustrées sur les Figures (IV-8, IV-9 et IV-10)

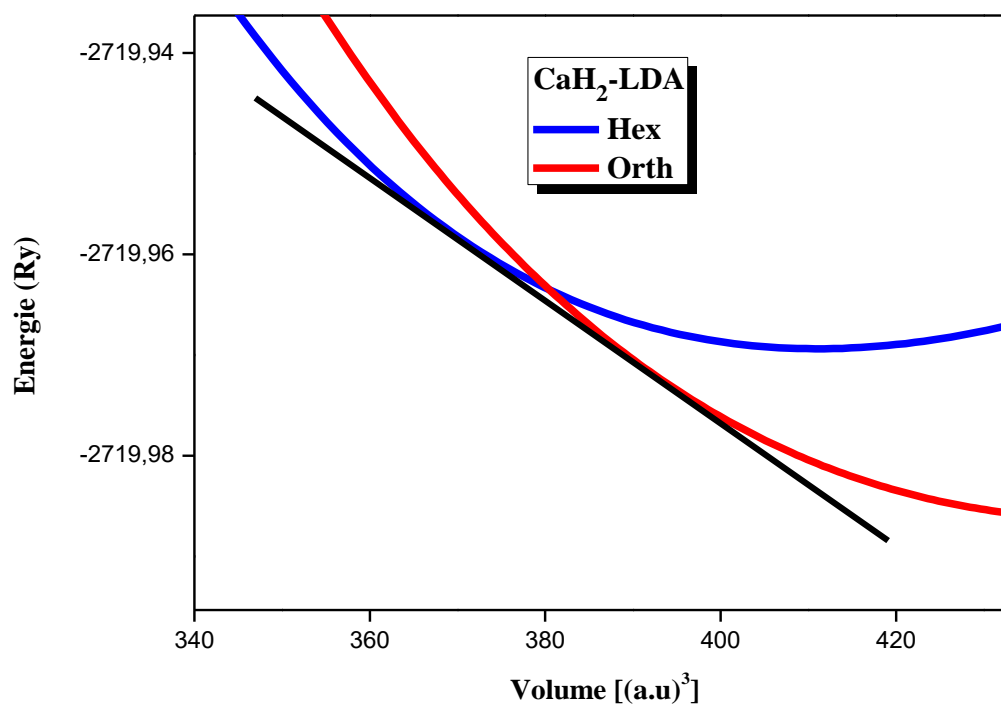
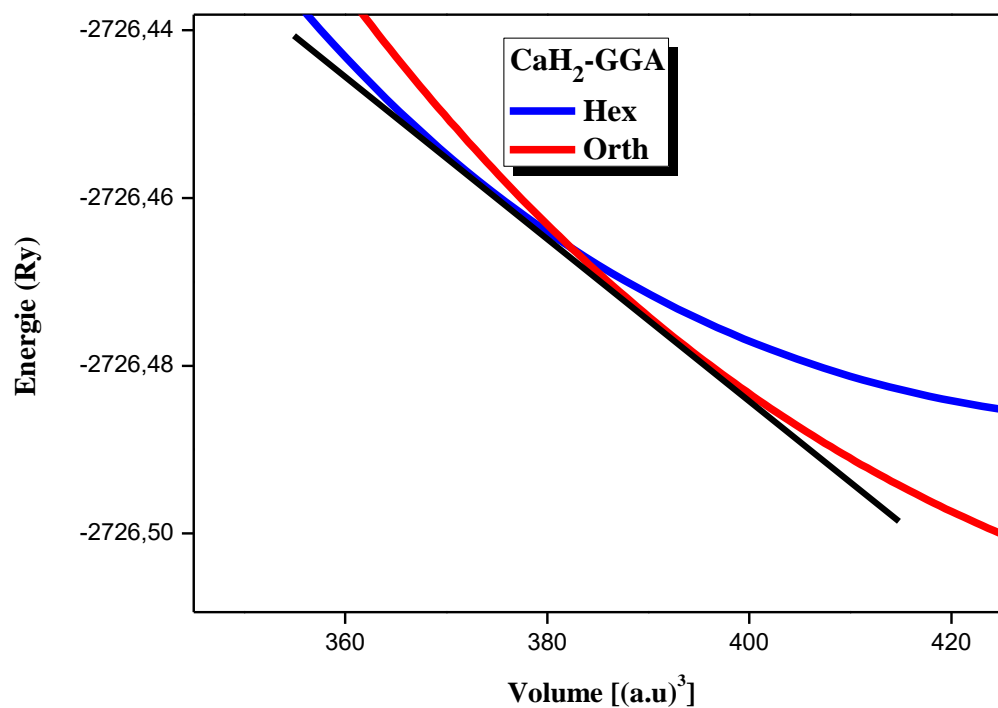


Figure IV-8 : Transformation de phases du cotunnite vers l'hexagonale pour le  $CaH_2$  en utilisant les deux approximations LDA et GGA.

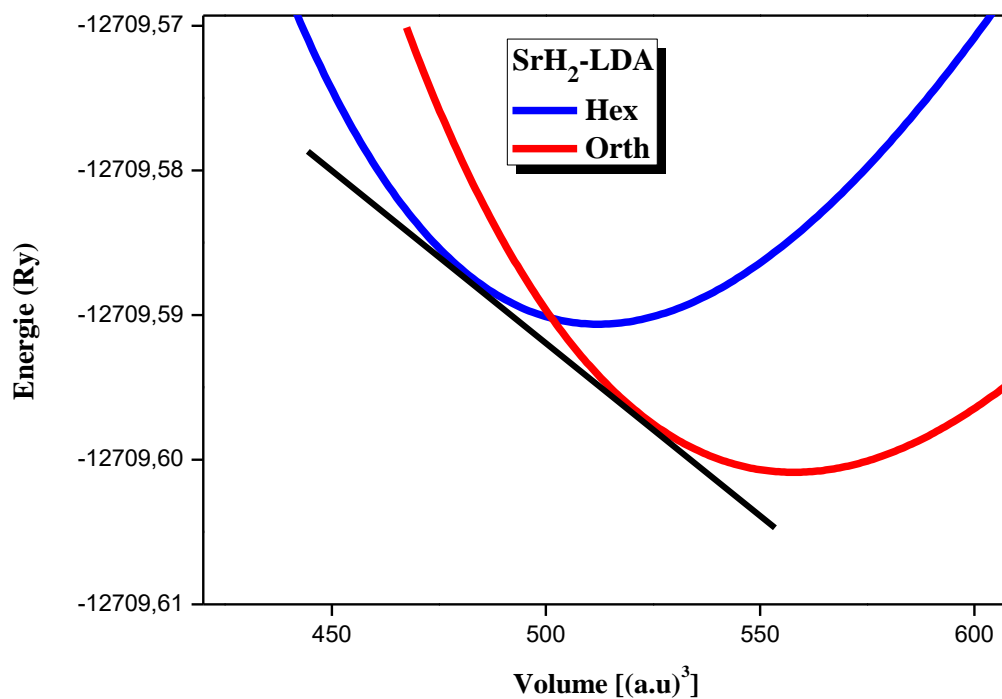
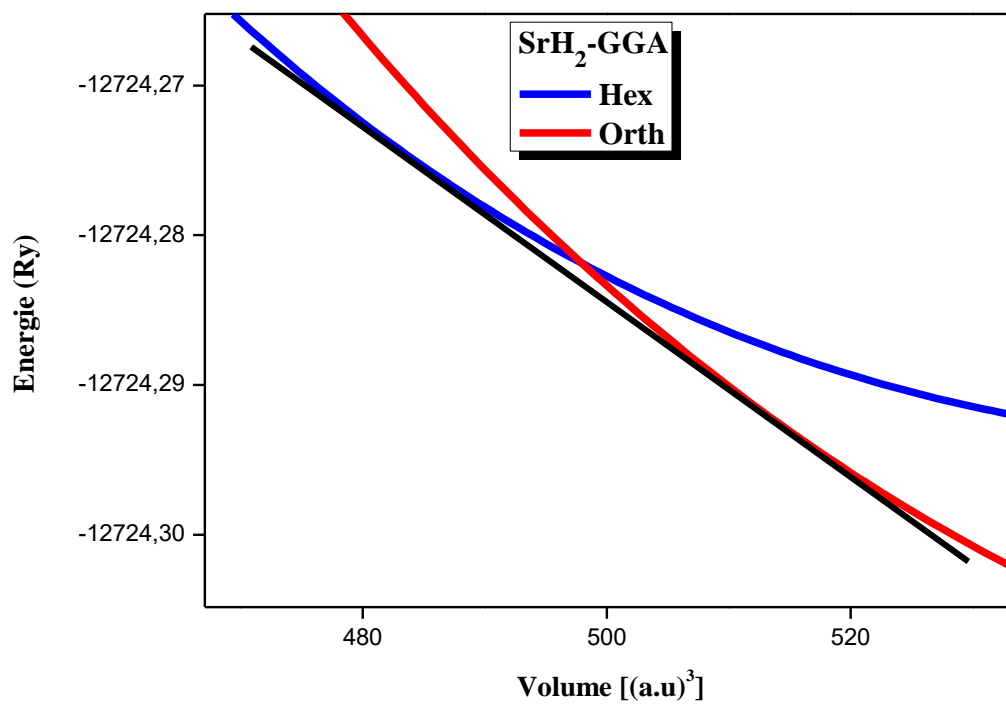
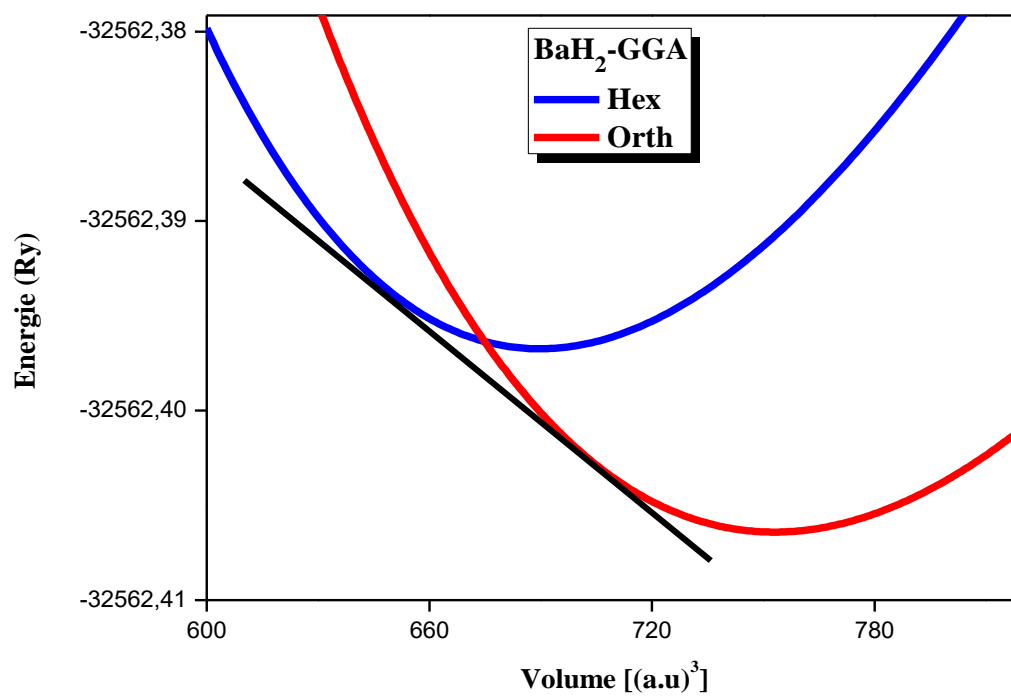


Figure IV-9 : Transformation de phases du cotunnite vers l'hexagonale pour le SrH<sub>2</sub> en utilisant les deux approximations LDA et GGA.



*Figure IV-10 : Transformation de phases du cotunnite vers l'hexagonale pour le  $BaH_2$  en utilisant l'approximation GGA.*

Les valeurs de la pression de transition qui ont été calculés par la méthode de la tangente sont rapportées dans le Tableau suivant :

L'hydrure	L'approximation	$P_t$ (GPa) Orth vers Hex	L'expérimentale	Théorique
CaH <sub>2</sub>	LDA	10	15 <sup>[12,13]</sup>	16 <sup>[13]</sup>
	GGA	14.30		
SrH <sub>2</sub>	LDA	3.60	8 <sup>[9]</sup> 10 <sup>[12]</sup>	6 <sup>[11]</sup>
	GGA	8.80		
BaH <sub>2</sub>	GGA	2.42	2.5 <sup>[12]</sup>	0.62 <sup>[11]</sup>

**Tableau IV-4 : Les valeurs de la pression de transition ( $P_t$ ) en GPa calculées par la méthode de la tangente.**

- On constate que les pressions de transition sont en accord avec les données expérimentale pour l'approximation GGA.
- La diminution dans la valeur du pression de transition en remplaçant l'atome Ca par l'atome Sr puis par l'atome Ba dans l'approximation GGA.

La phase la plus stable à une énergie et à une température donnée, est associée à l'énergie libre de Gibbs, définie par  $G = U + PV - TS$  où  $U$ ,  $P$ ,  $V$ ,  $T$  et  $S$  représentent respectivement l'énergie interne, la pression, le volume, la température et l'entropie du système.

Pour les matériaux semi-conducteurs, la transition de phase structurale provoquée par un changement de pression demeure peu affectée par la température, du moins à la température ambiante. Il en résulte que, la contribution de l'entropie  $-TS$  à l'énergie libre de Gibbs est généralement négligée, ce qui est équivalent à considérer la température nulle, il est alors possible de minimiser l'énergie libre de Gibbs, qui correspond à l'enthalpie  $H = U + PV$  du système en vue de prédire une éventuelle transition structurale.

**La deuxième méthode :** La transformation des phases est déterminée par le calcul de l'énergie libre de Gibbs [14].

$$G = E_0 + PV - TS \quad (\text{IV-5})$$

Où  $E_0$  l'énergie à l'équilibre,  $P$  la pression,  $V$  le volume,  $T$  la température et  $S$  l'entropie.

Les calculs théoriques sont effectués à 0 K donc l'énergie de Gibbs devient égale à l'enthalpie :

$$H = E_0 + PV \quad (\text{IV-6})$$

Nous avons calculé la variation des enthalpies en fonction de la pression pour les trois matériaux  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{SrH}_2$  et  $\text{BaH}_2$  dans les phases cotunnite et Hexagonale.

Les résultats obtenus, sont illustrés sur les Figures (IV-11, IV-12 et IV-13).

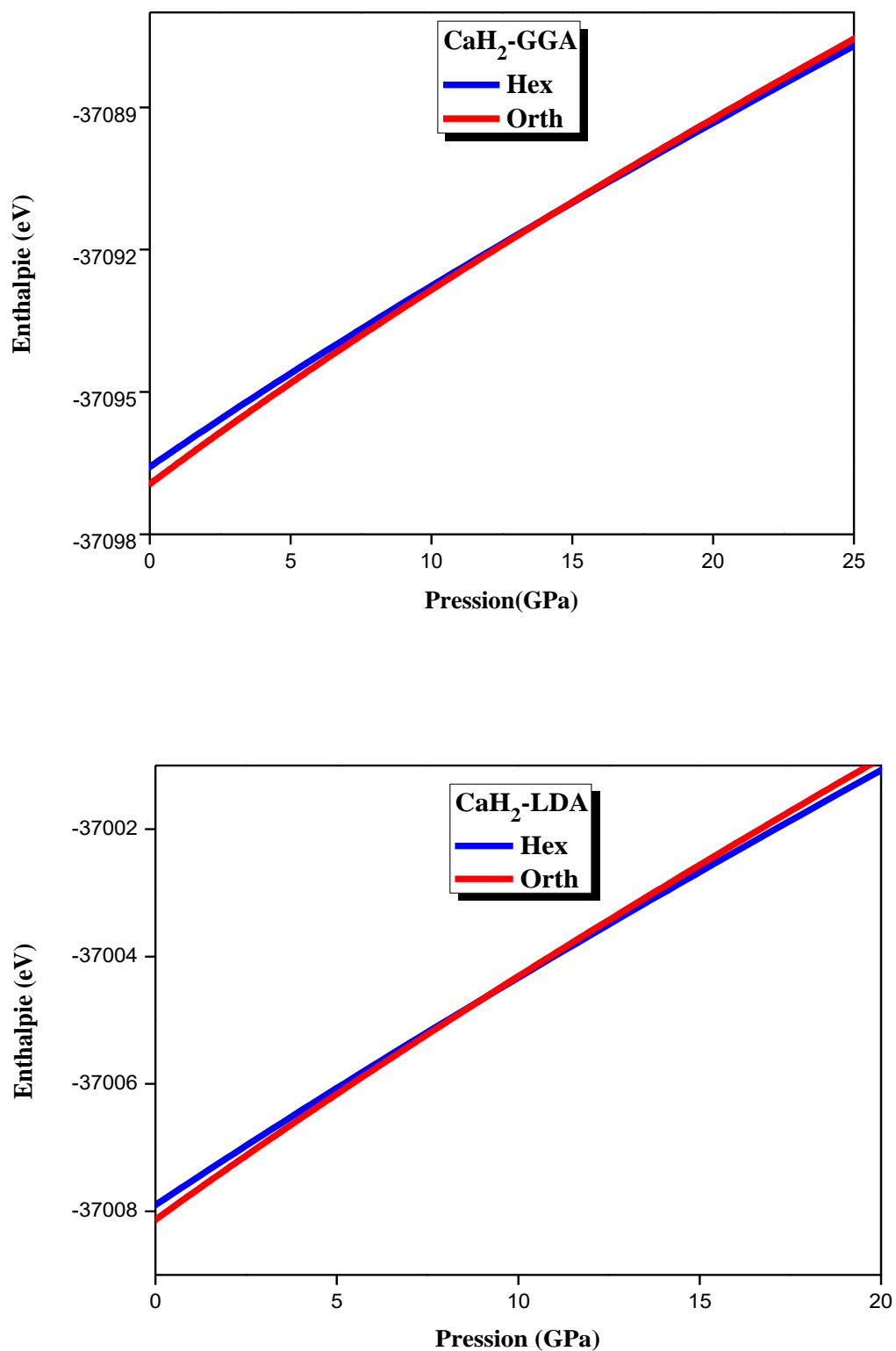
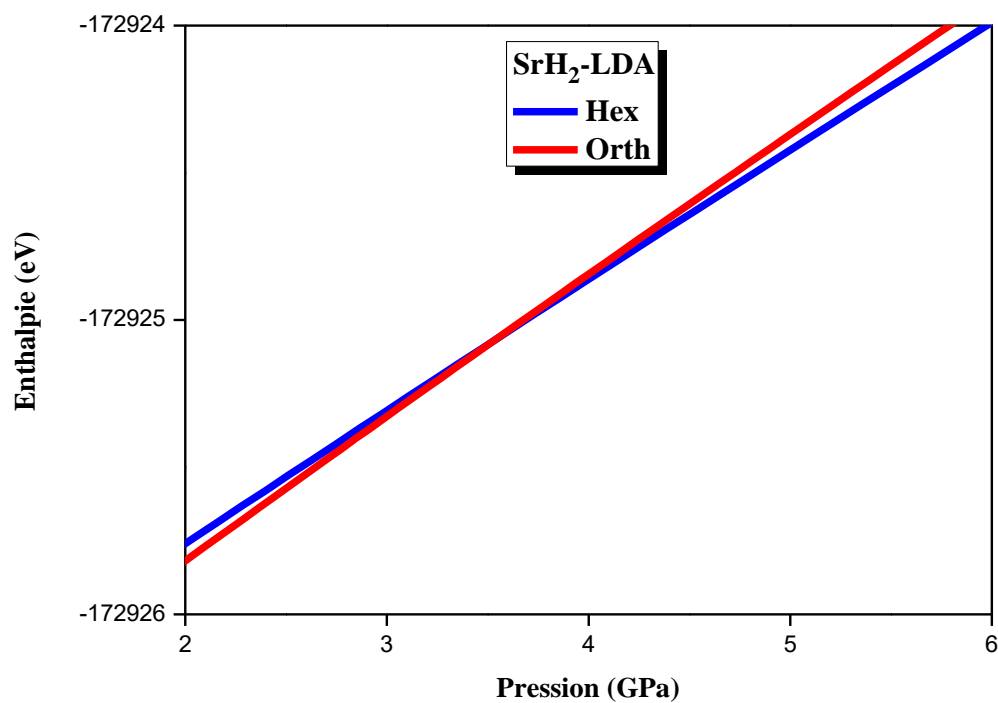
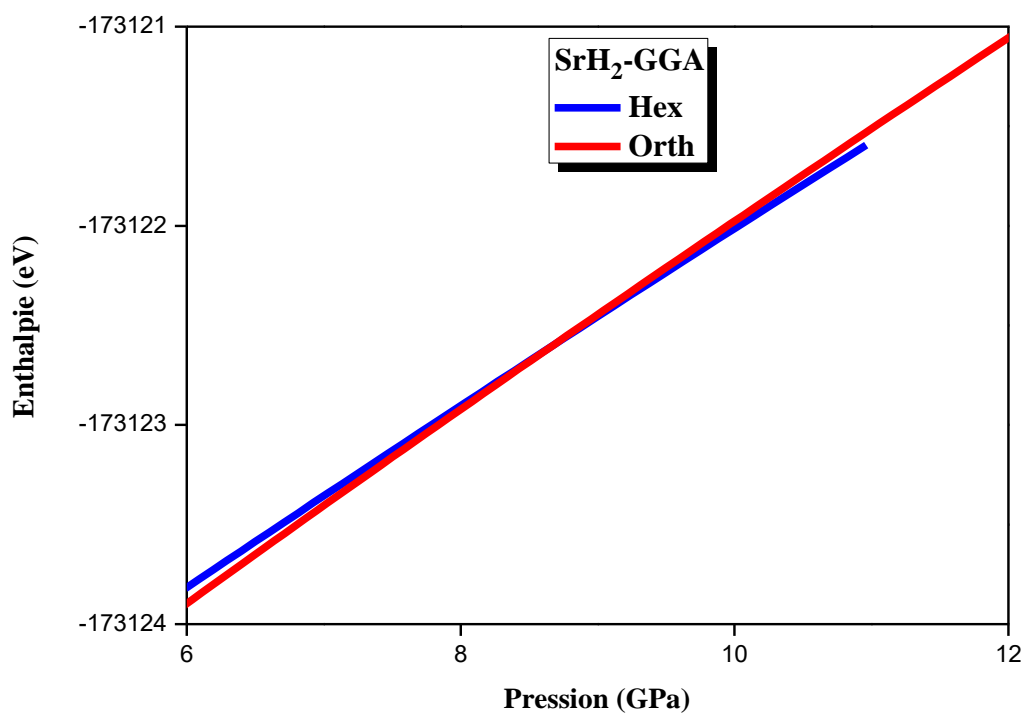
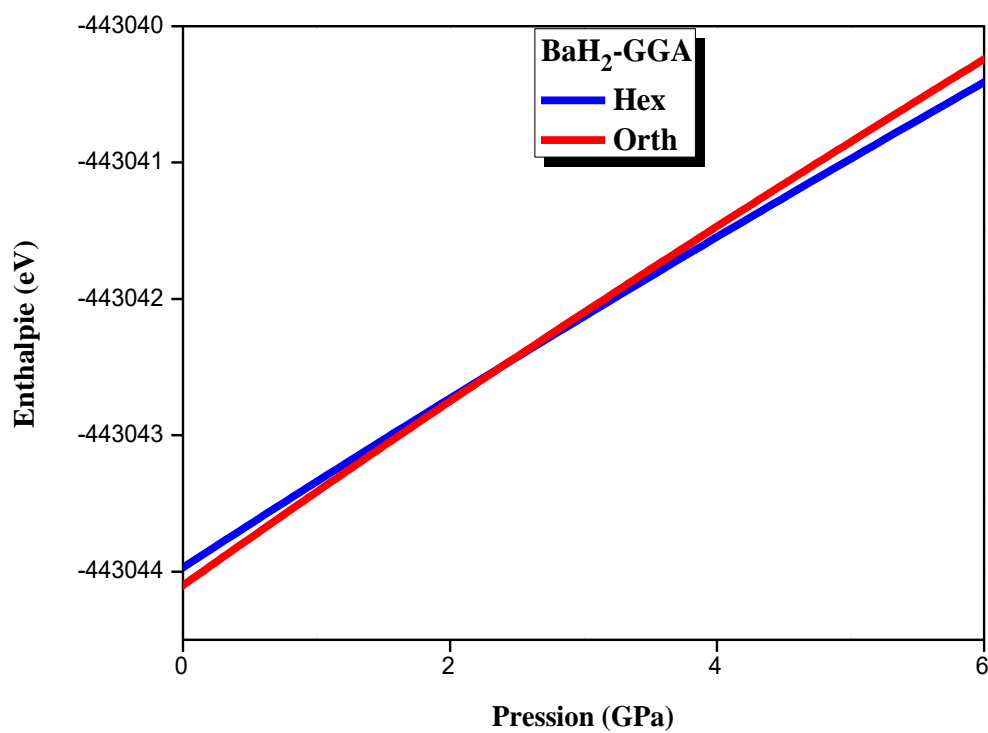


Figure IV-11 : La variation de l'enthalpie en fonction de la pression du CaH<sub>2</sub> dans les phases cotunnite et hexagonale calculée par LDA et GGA.



*Figure IV-12 : La variation de l'enthalpie en fonction de la pression du SrH<sub>2</sub> dans les phases cotunnite et hexagonale calculée par LDA et GGA.*



*Figure IV-13 : La variation de l'enthalpie en fonction de la pression du BaH<sub>2</sub> dans les phases cotunnite et hexagonale calculée par GGA.*

Les valeurs de la pression de transition qui ont été calculés par la méthode H(P) sont rapportées dans le Tableau suivant :

Les composés	L'approximation	$P_t$ (GPa) Orth vers Hex	L'expérimentale	Théorique
CaH <sub>2</sub>	LDA	9.14	15 <sup>[12,13]</sup>	16 <sup>[13]</sup>
	GGA	14		
SrH <sub>2</sub>	LDA	3.55	8 <sup>[9]</sup> 10 <sup>[12]</sup>	6 <sup>[11]</sup>
	GGA	8.62		
BaH <sub>2</sub>	GGA	2.5	2.5 <sup>[12]</sup>	0.62 <sup>[11]</sup>

**Tableau IV-5 : Les valeurs de la pression de transition ( $P_t$ ) en GPa calculées par la méthode H(p).**

A partir des tableau (IV-4 et IV-5) :

- On constate que les pressions de transition calculées par les deux méthodes sont égales et en accord avec les données expérimentale pour l'approximation GGA.
- La diminution dans la valeur du pression de transition en remplaçant l'atome Ca par l'atome Sr puis par l'atome Ba dans l'approximation GGA.

#### IV-5. Les propriétés électroniques :

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités d'états. Le teste de l'efficacité de la simulation et les modèles se fait en comparant les résultats obtenus par cette dernière avec les résultats expérimentaux, parmi les propriétés qui sont difficile à les simulés, les propriétés électroniques des matériaux jusqu'à ce jour. Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui, un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer, des expériences très couteuses ou même irréalisables au laboratoire. Parmi les méthodes ab-initio, actuellement pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, la méthode des ondes planes

augmentées linéarisées (FP-LAPW) qui est fiable, en les comparant avec les mesures expérimentales et théoriques. La relation de dispersion  $E(k)$  présente une propriété très importante dans le cas des semi-conducteurs et les isolants, grâce à cette relation on peut déterminer la nature du gap.

#### **IV-5-1. La structure de bandes :**

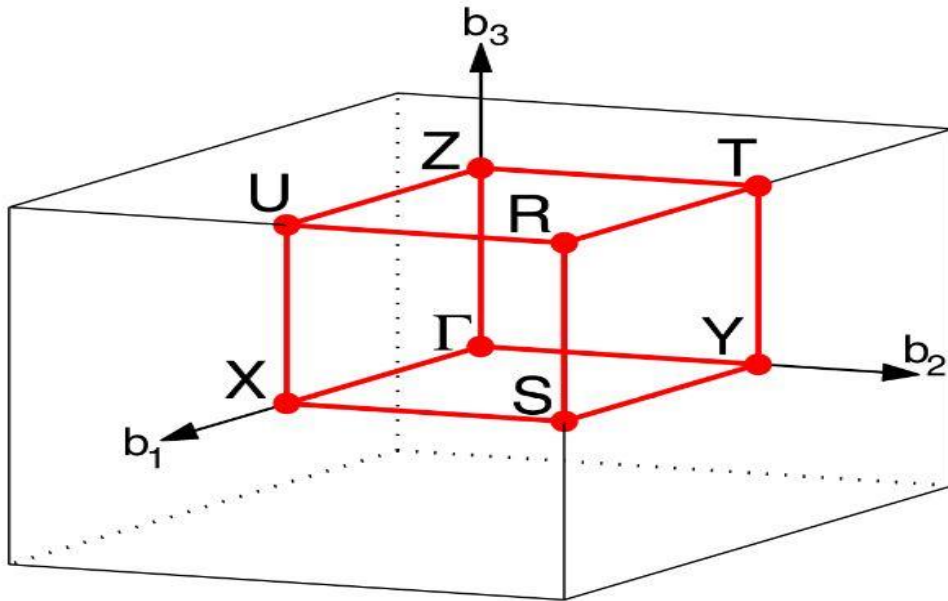
En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont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

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

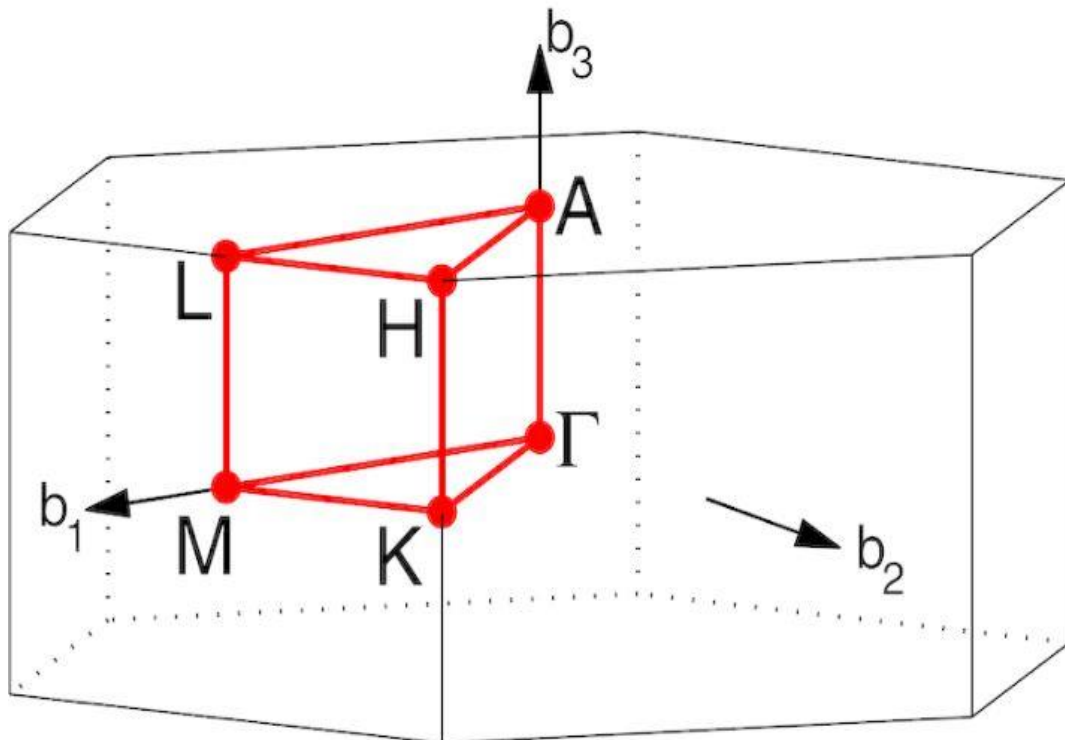
On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

La première zone de Brillouin de la structure orthorhombique et hexagonale est illustrée dans les Figures IV-14 et IV-15.

La lacune majeure des deux approximations, du gradient généralisé (GGA) et la densité locale (LDA), est la sous-estimation de la valeur du gap énergétique. Pour surmonter ce problème, on calcule les gaps des hydrures dans l'approximation mBJ, qui est connu pour donner généralement de grande largeur de gap par rapport à la GGA. L'approximation mBJ ou potentiel d'échange de Becke Johnson (BJ) [4] modifié a été proposé par Tran et Blaha [15]. Cette nouvelle approximation corrige le potentiel d'échange proposé par BJ. Cette dernière montre qu'elle peut donner d'excellent gaps par rapport aux données expérimentales.



*Figure IV-14 : Première zone de Brillouin pour le réseau orthorhombique simple et les points-k de haute symétrie.*



*Figure IV-15 : Première zone de Brillouin pour le réseau hexagonale et les points-k de haute symétrie.*

Nous avons calculé les bandes d'énergie des trois hydrures  $XH_2$  le long des lignes de hautes symétries de la première zone de Brillouin correspondante dans la phase orthorhombique ainsi que la phase hexagonale en fixant les paramètres de la maille et les positions atomiques à leurs valeurs optimisées en utilisant les deux approximations GGA et mBJ.

Nos résultats sont illustrés dans les Figures (IV-16, IV-17, IV-18, IV-19, IV-20, IV-21). On constate que :

- Les trois matériaux possèdent un gap indirect quelque soit la phase.

Pour la phase cotunnite :

- Nous constatons que le minimum de la bande de conduction se trouve entre les points X-S et le maximum de la bande de valence se trouve entre les points  $\Gamma$ -X pour les hydrures  $CaH_2$  et  $BaH_2$ .
- Le minimum de la bande de conduction se trouve entre les points X-S et le maximum de la bande de valence se trouve au point  $\Gamma$  Pour le  $SrH_2$ .

Pour la phase hexagonale :

- Nous constatons que le minimum de la bande de conduction se trouve au point k et le maximum de la bande de valence se trouve au point  $\Gamma$  pour le  $CaH_2$ .
- Le minimum de la bande de conduction se trouve entre les points  $\Delta$ -A et le maximum de la bande de valence se trouve au point  $\Gamma$  Pour le  $SrH_2$ .
- Pour le  $BaH_2$ , nous constatons que le minimum de la bande de conduction se trouve au point M et le maximum de la bande de valence se trouve au point  $\Gamma$ .
- On remarque l'allure des bandes obtenues par les deux approximations reste le même avec une ouverture importante du gap d'énergie pour ces composées.

Les valeurs des gaps des différentes approximations sont rapportées dans le Tableau (IV-6) avec des valeurs théoriques des autres travaux.

- L'augmentation du gap d'énergie lors du remplacement de l'atome Ca par Sr quelque soit l'approximation utilisée a été observée.
- La diminution du gap d'énergie lors du remplacement de l'atome Sr par Ba quelque soit l'approximation utilisée.
- Lors du passage de la phase cotunnite vers la phase hexagonale la valeur du gap d'énergie diminue quelque soit l'approximation utilisée.

Les valeurs obtenues pour les gaps énergétiques en utilisant l'approximation GGA sont en accord avec les résultats théoriques disponibles [7,11,13,16] pour la phase orthorhombique.

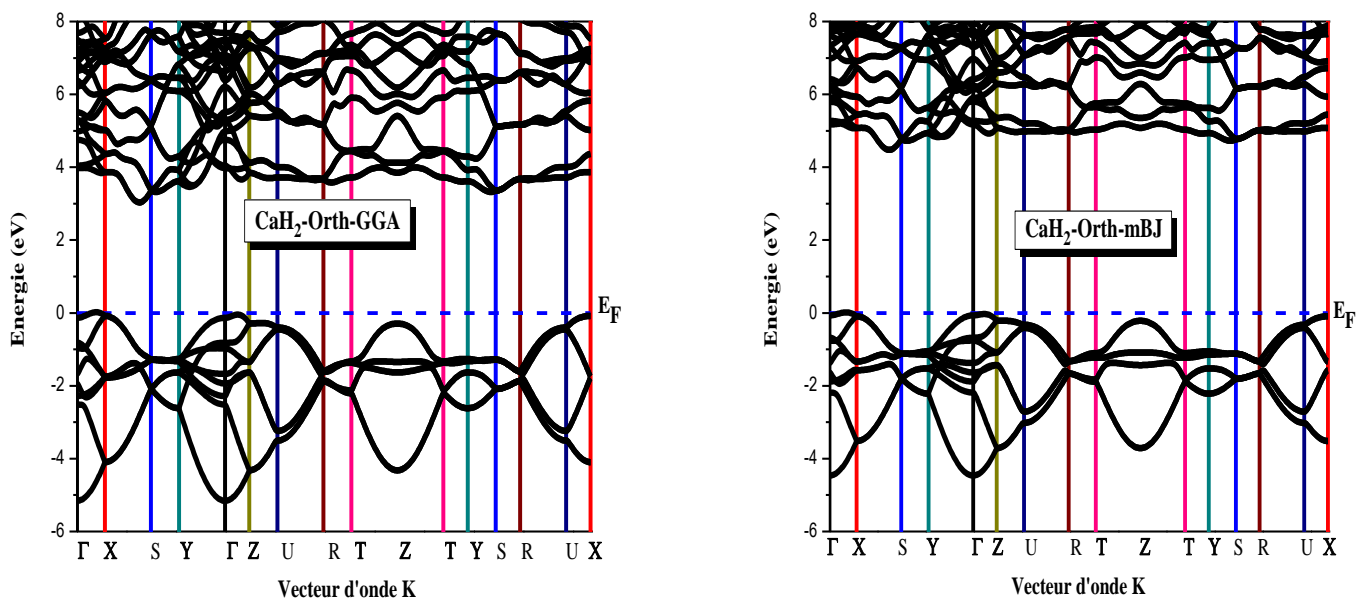


Figure IV-16 : La structure de bandes de  $\text{CaH}_2$  dans la phase cotunnite calculée par GGA et mBJ.

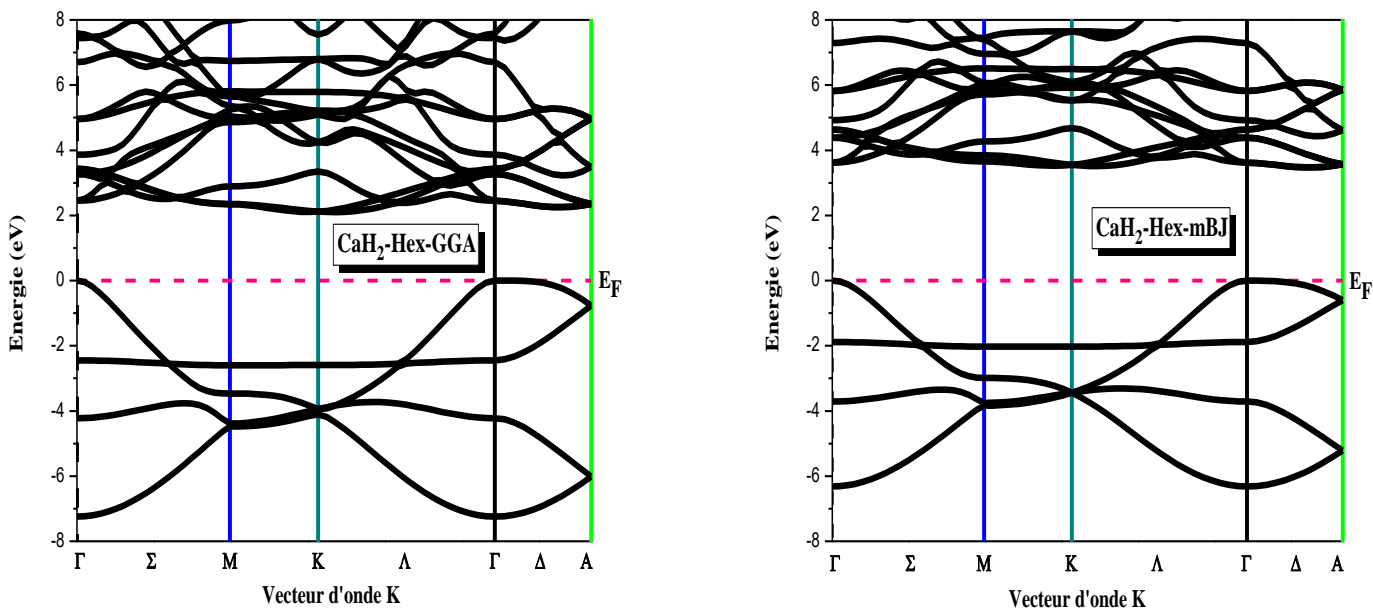


Figure IV-17 : La structure de bandes de  $\text{CaH}_2$  dans la phase hexagonale calculée par GGA et mBJ.

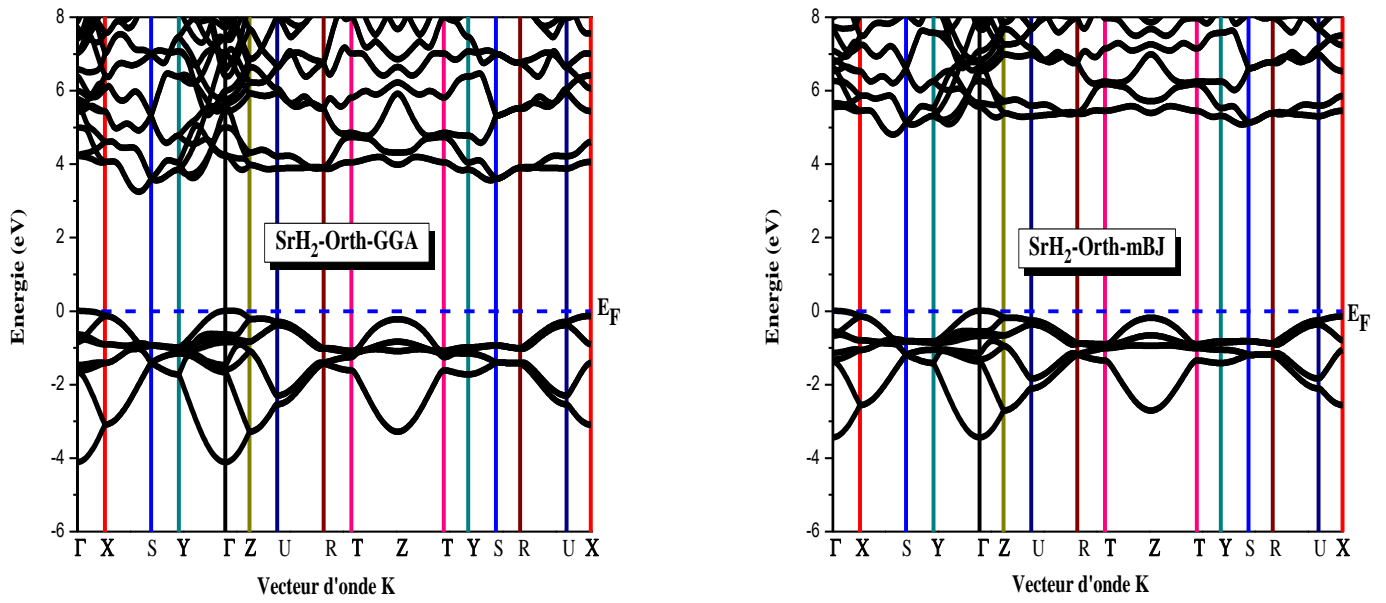


Figure IV-18 : La structure de bandes de  $SrH_2$  dans la phase cotunnite calculée par GGA et mBJ.

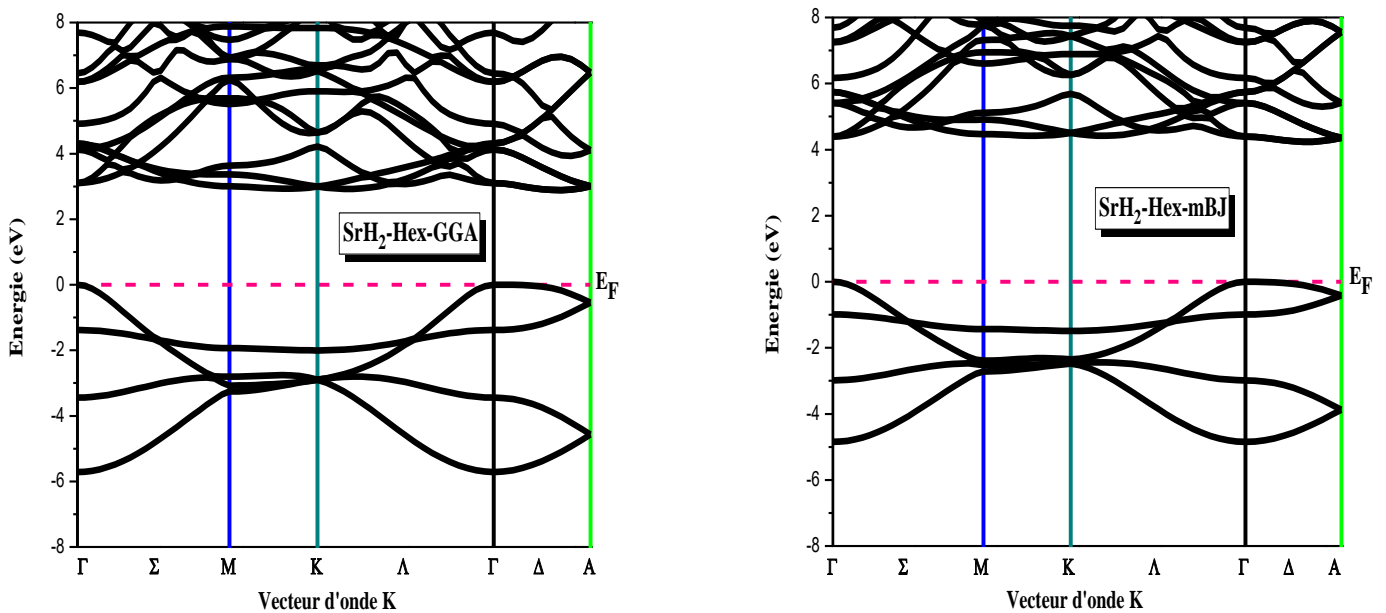


Figure IV-19 : La structure de bandes de  $SrH_2$  dans la phase hexagonale calculée par GGA et mBJ.

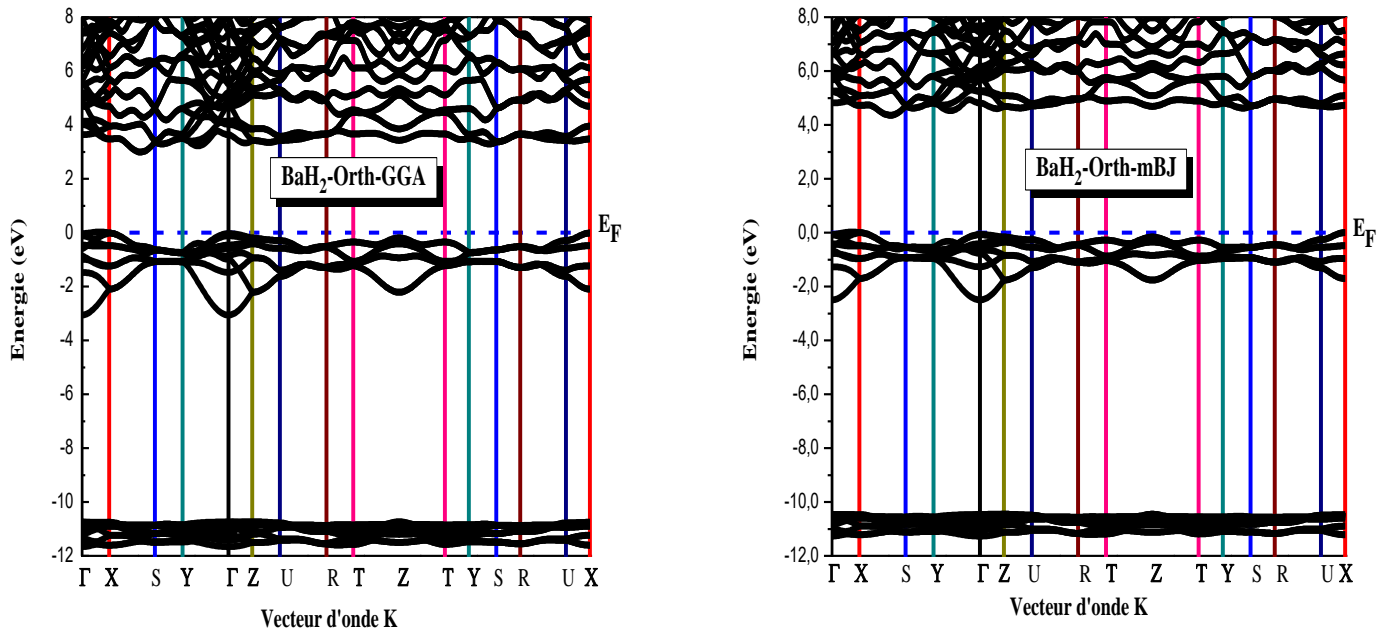


Figure IV-20 : La structure de bandes de  $BaH_2$  dans la phase cotunnite calculée par GGA et mBJ.

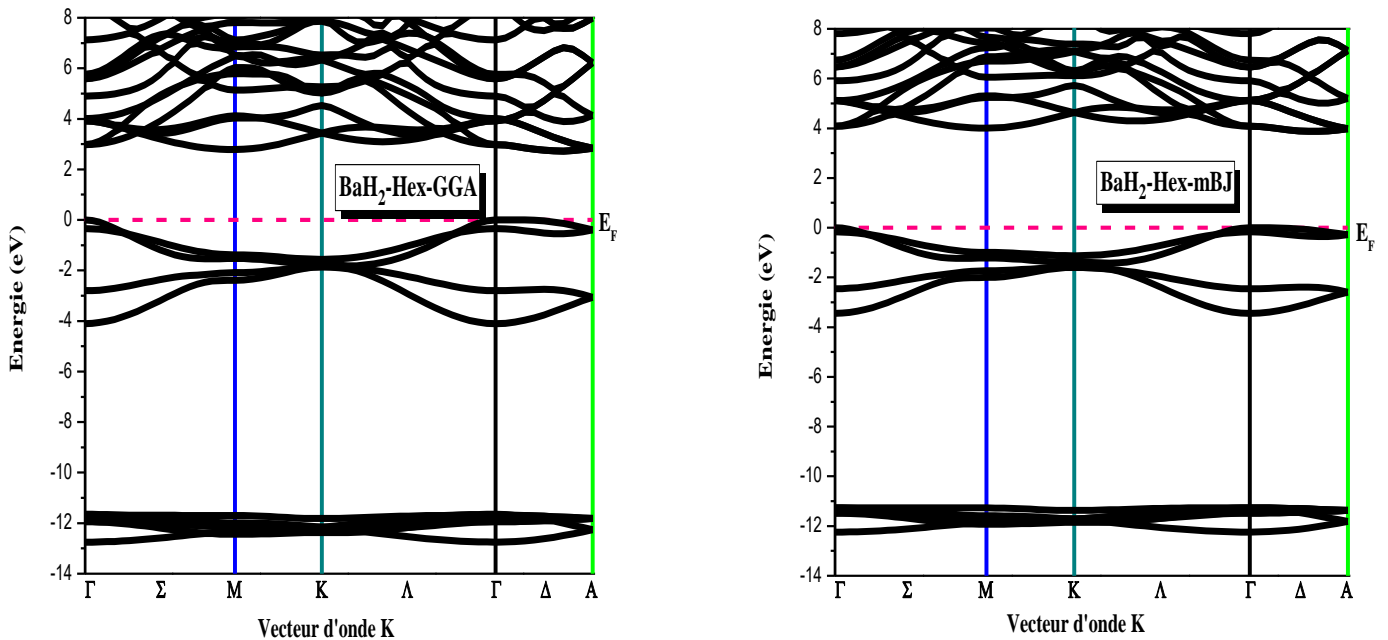


Figure IV-21 : La structure de bandes de  $BaH_2$  dans la phase hexagonale calculée par GGA et mBJ.

Hector et ses collaborateurs [7] ont trouvé pour les hydrures  $\text{BeH}_2$ ,  $\text{MgH}_2$ ,  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{SrH}_2$  et  $\text{BaH}_2$  une bande interdite de 5,496 eV, 3.965 eV, 3.105 eV, 3.221 eV et 2.901 eV respectivement calculée par la méthode de APW (VASP). Il est noté que le remplacement du Be ou Mg par X (Ca, Sr et Ba) réduit la bande interdite dans ces composés.

Le comportement 'semi-conducteur' des trois composés  $\text{XH}_2$  (X= Ca, Sr et Ba) peut être expliqué comme suit : chaque unité formulaire des trois composés comprend 4 électrons, 2 électrons provenant de l'atome X, 2 électrons de H-s qui vont remplir les orbitales vacantes des deux atomes H voisins en formant ainsi les liaisons chimiques. Ce remplissage électronique crée une bande de valence (BV) complètement remplie (liante) et respectivement une bande de conduction (antiliante) complètement vide séparée par un gap énergétique.

Il est bien connu, que les deux approximations LDA et GGA sous-estiment le gap énergétique [17,18]. 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. On remarque aussi une grande analogie entre les valeurs obtenues par les deux approximations LDA, GGA. Par contre, il y a une grande divergence avec celle obtenue 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 et à donné des résultats pour les gaps énergétiques très proches de l'expérience. Il faut noter que la modification apportée par la mBJ apparaît surtout dans les bandes de conduction, les bandes de valences pour tous les types de calcul étant relativement les mêmes. À partir des graphes, l'écart entre les bandes de valence et de conduction est calculé au sein de mBJ et compris entre 3.47 eV et 4.79 eV pour les trois hydrures, qui donne aux composés la propriété d'être un matériau isolant avec une grande bande interdite. On remarque que ces composés présentent un large gap énergétique qui est une caractéristique commune des hydrures des métaux alcalino-terreux.

L'hydrure	La phase	Eg(eV)				
		L'approximation			Théorique	
		LDA	GGA	mBJ	LDA	GGA
CaH <sub>2</sub>	Cotunnite	2.790	3.014	4.463	2.816 <sup>[7]</sup>	3.105 <sup>[7]</sup> 2.97 <sup>[13]</sup> 0.84 <sup>[11]</sup>
	Hcp	1.806	2.101	3.474		0.79 <sup>[11]</sup>
SrH <sub>2</sub>	Cotunnite	2.937	3.548	4.794	2.812 <sup>[7]</sup>	3.221 <sup>[7]</sup> 3.42 <sup>[11]</sup>
	Hcp	2.476	2.888	4.238		1.68 <sup>[11]</sup>
BaH <sub>2</sub>	Cotunnite	2.522	2.968	4.333	2.745 <sup>[7]</sup>	2.901 <sup>[7]</sup> 2.95 <sup>[16]</sup> 2.83 <sup>[11]</sup>
	Hcp	2.424	2.726	3.876		1.8 <sup>[16]</sup> 2.84 <sup>[11]</sup>

**Tableau IV-6 : Les valeurs des gaps pour les hydrures XH<sub>2</sub> dans les deux phases cotunnite et hexagonale en utilisant les approximations LDA, GGA et mBJ.**

#### IV-5-2. La densité d'états électronique des composés :

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 des composés dans les phases cotunnite et hexagonale en utilisant les deux approximations GGA et mBJ.

Nos résultats sont illustrés dans les figure (IV-22, IV-23, IV-24, IV-25 et IV-26, IV-27). A partir des densités d'état totales obtenue par les approximation, GGA et mBJ. Nous pouvons remarquer que le profil de la densité d'états est similaire et montre un caractère semi-conducteur. On voit notamment très clairement l'effet de l'échange et corrélation sur les

spectres de la densité d'état qui se manifeste par une ouverture du gap énergétique par l'approximation mBJ par rapport au GGA.

*La phase cotunnite :*

- Pour le  $\text{CaH}_2$ , la première région est localisée à environ (-5.5 eV et 0 eV) est dominée par des états s de l'atome H avec une faible contributions des états s et p de l'atome Ca. La deuxième région (bande de conduction) située entre (3 eV et 18 eV) composée principalement des états s et p des atomes Ca et H.
- Pour le  $\text{SrH}_2$ , la première région est localisée à environ (-4.5 eV et 0 eV) est dominée par des états s de l'atome H avec une faible contributions des états s, p et d de l'atome Sr. La deuxième région (bande de conduction) située entre (3 eV et 18 eV) composée principalement des états d de l'atome Sr avec une faible contribution des états s et p des atomes Sr et H (presque nul).
- Pour le  $\text{BaH}_2$ , la première région est localisée à environ (-3.5 eV et 0 eV) est dominée par des états s de l'atome H avec une faible contributions des états s, p et d de l'atome Ba. La deuxième région (bande de conduction) située entre (3 eV et 18 eV) on observe deux parties. La première entre (3 eV et 11 eV) composée principalement des états d de l'atomes Ba et la deuxième partie entre (11 eV et 17 eV) constituée par des états s, p et d des atomes Ba et H.

*La phase hexagonale :*

- Pour le  $\text{CaH}_2$ , la première région est localisée à environ (-7 eV et 0 eV) est dominée par des états s de l'atome H avec une faible contributions des états s et p de l'atome Ca. La deuxième région (bande de conduction) située entre (1 eV et 16 eV) composée d'un mélange des états s et p des atomes Ca et H.
- Pour le  $\text{SrH}_2$ , la première région est localisée à environ (-6 eV et 0 eV) est dominée par des états s de l'atome H avec une faible contributions des états s, p et d de l'atome Sr. La deuxième région (bande de conduction) située entre (1.5 eV et 16 eV), on observe deux parties. La première entre (1.5 eV et 10 eV) composée principalement des états d de l'atomes Sr et la deuxième partie entre (10 eV et 17 eV) constituée d'un des états s, p et d des atomes Sr et H.
- Pour le  $\text{BaH}_2$ , la première région est localisée à environ (-4.5 eV et 0 eV) est dominée par des états s de l'atome H avec une faible contribution des états s, p et d de l'atome

Ba. La deuxième région (bande de conduction) située entre (2 eV et 18 eV) on observe deux parties. La première entre (2 eV et 10 eV) composée principalement des états d de l'atomes Ba et la deuxième partie entre (10 eV et 16 eV) constituée par des états s, p et d des atomes Ba et H.

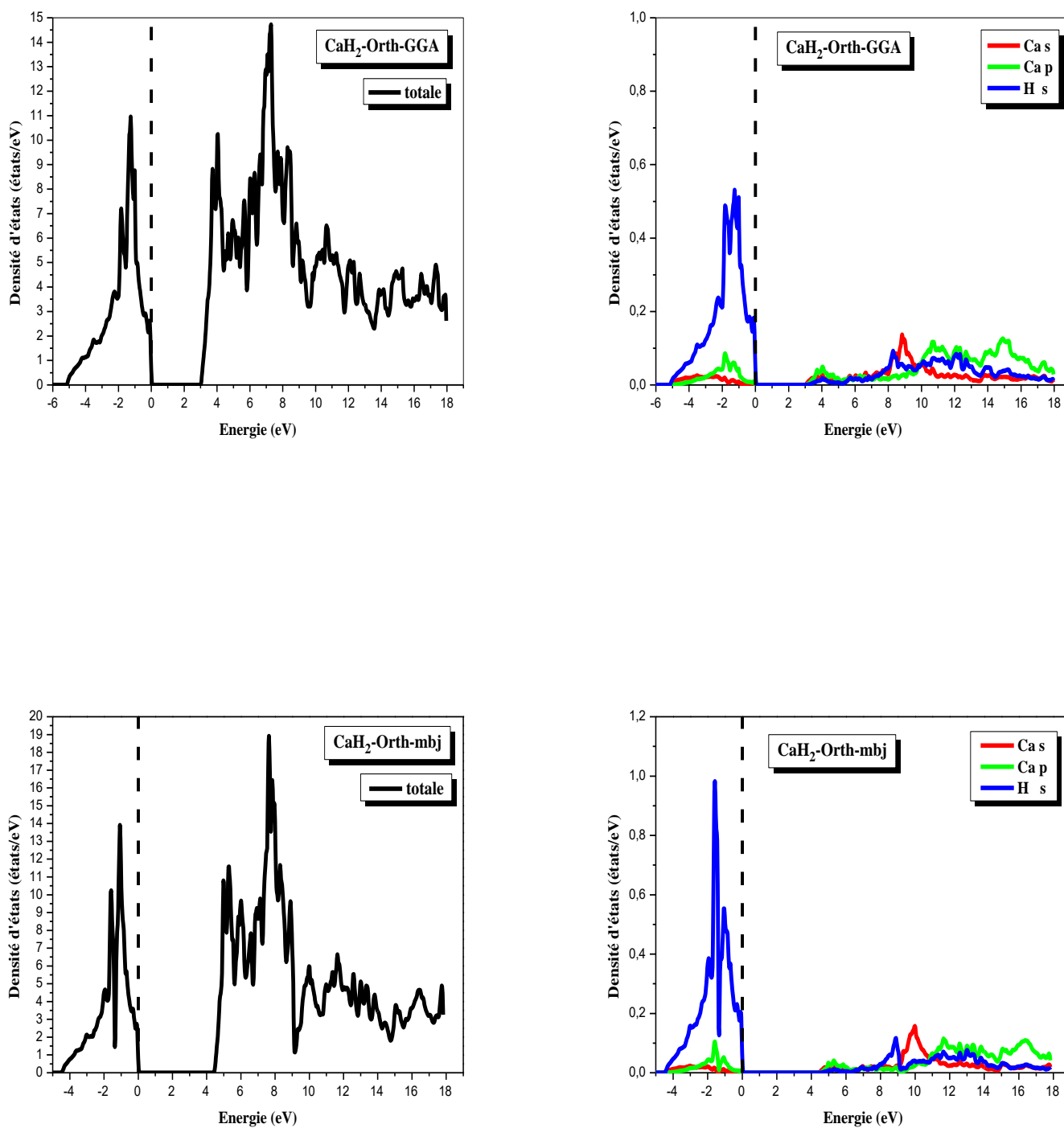


Figure IV-22 : La densité d'états totale et partielle de CaH<sub>2</sub> dans la phase cotunnite obtenue par GGA et mBJ.

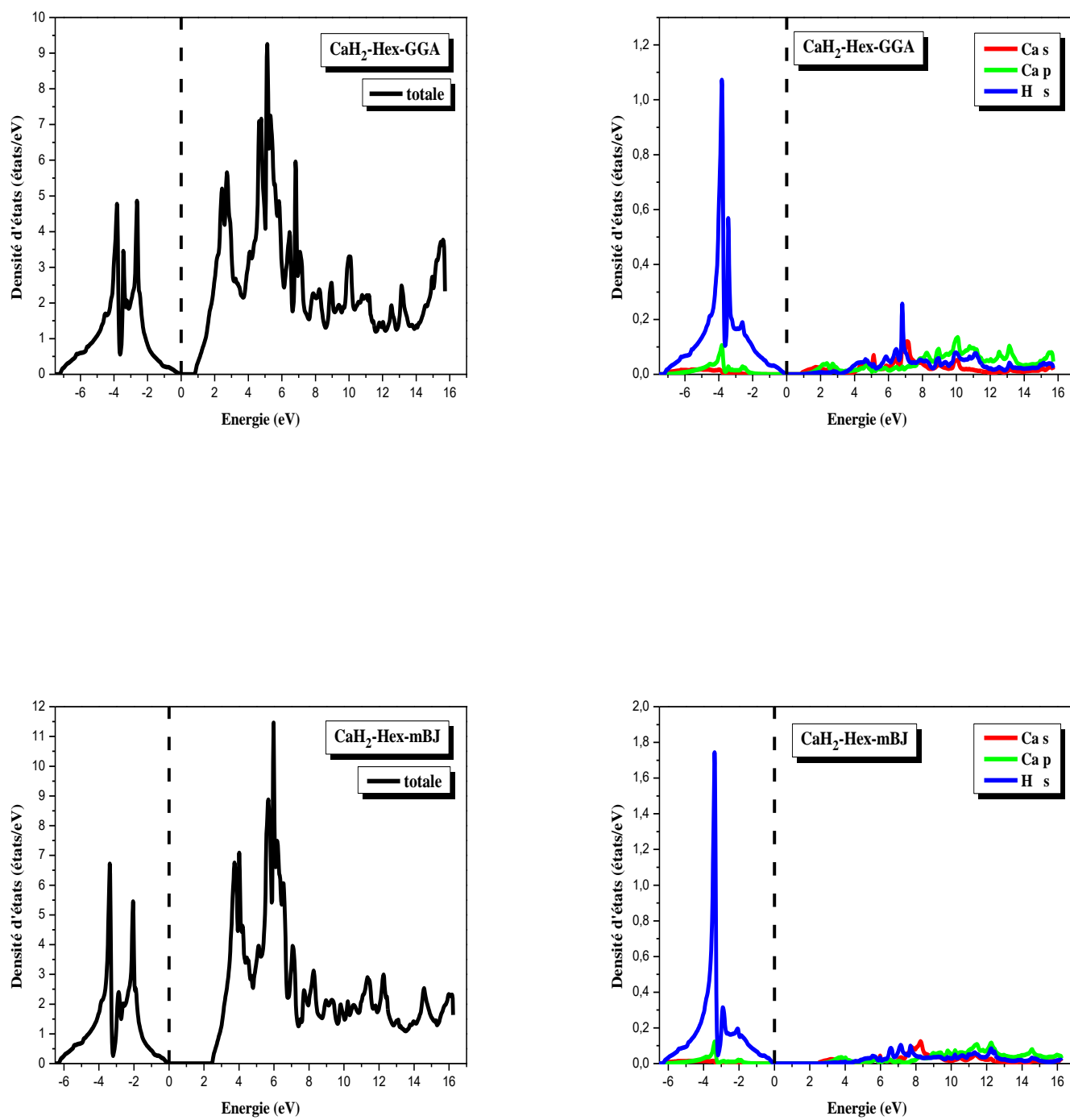


Figure IV-23 : La densité d'états totale et partielle de  $\text{CaH}_2$  dans la phase hexagonale obtenue par GGA et mBJ.

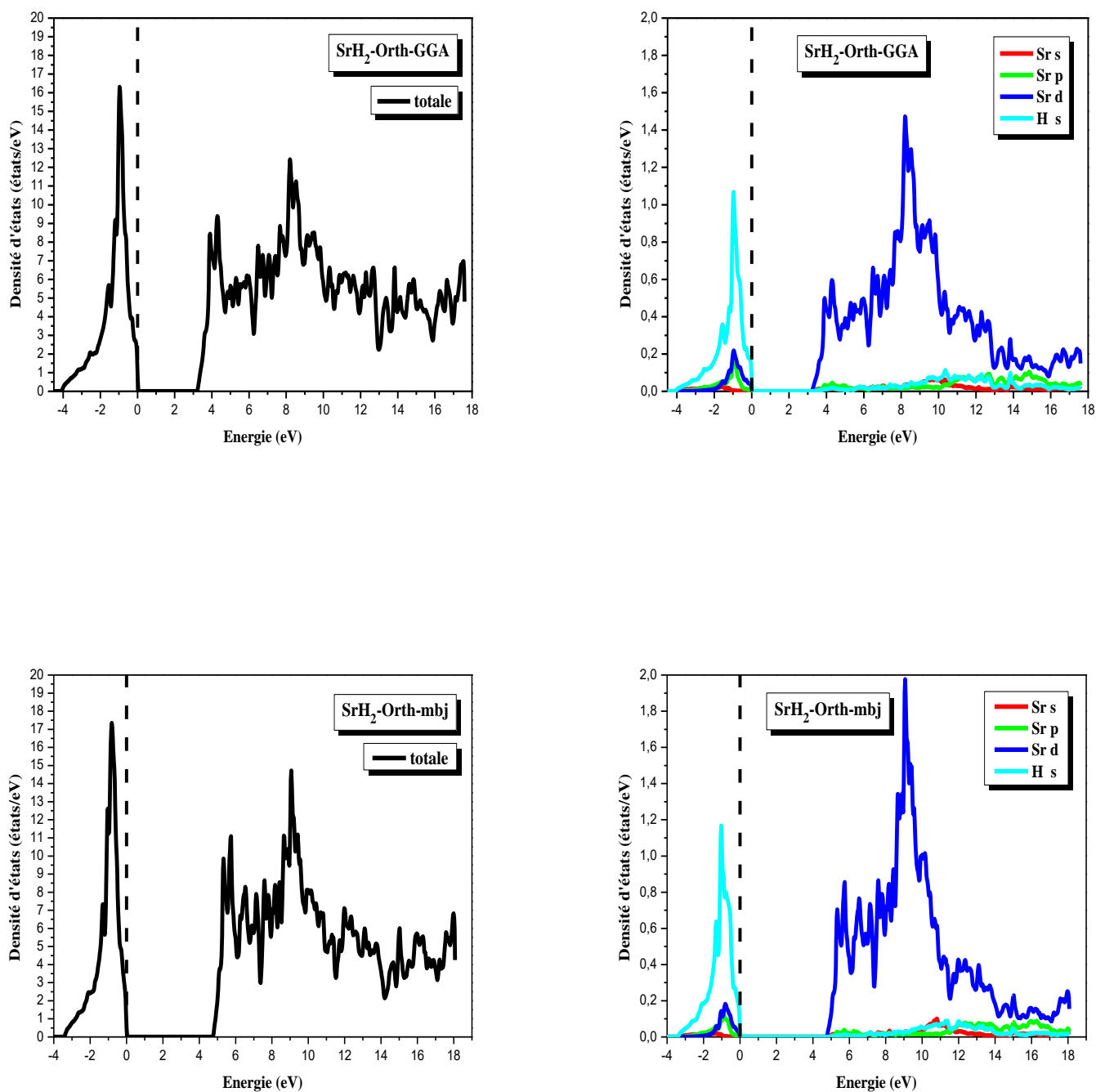


Figure IV-24 : La densité d'états totale et partielle de SrH<sub>2</sub> dans la phase cotunnite obtenue par GGA et mBJ.

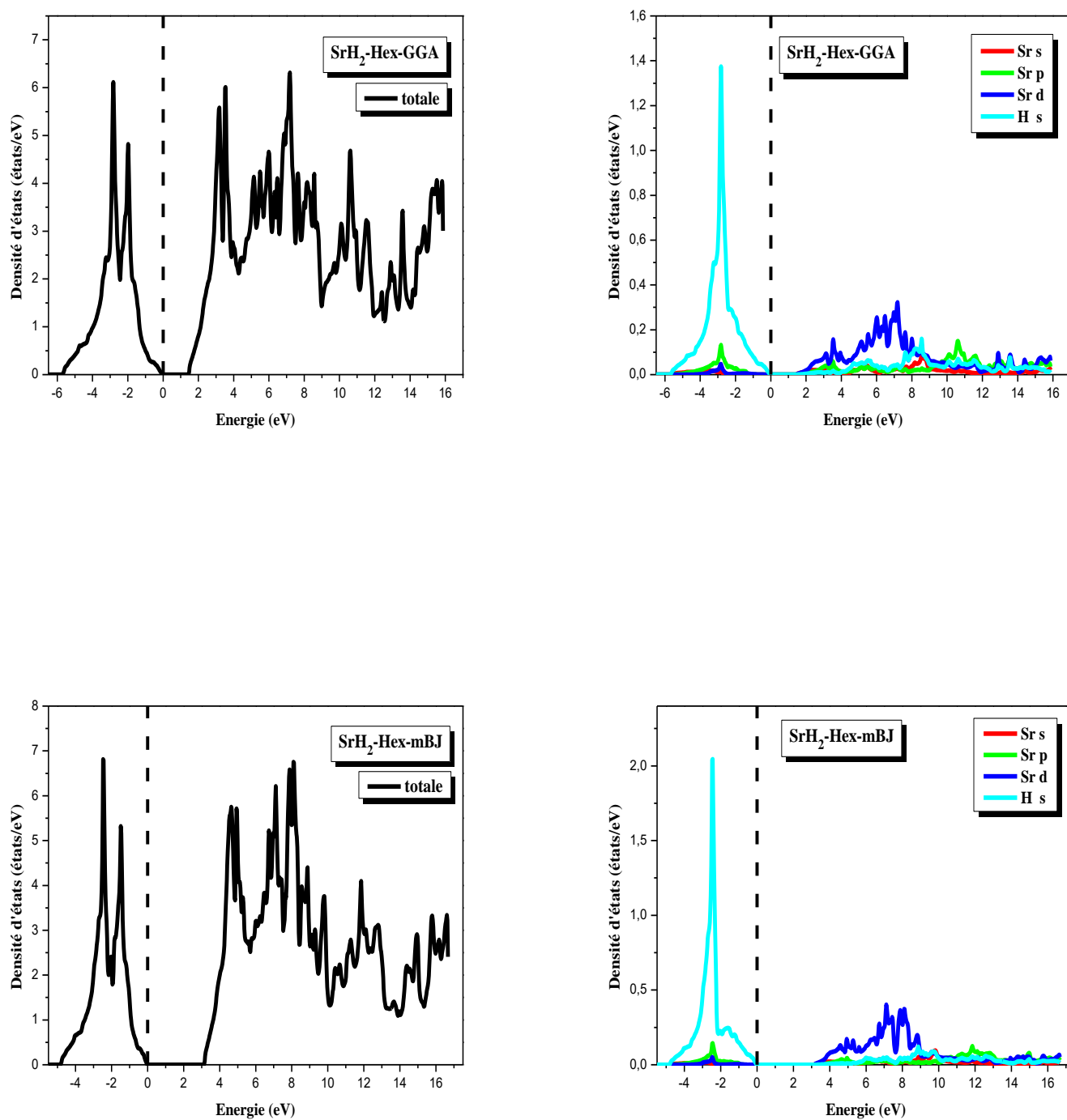


Figure IV-25 : La densité d'états totale et partielle de  $\text{SrH}_2$  dans la phase hexagonale obtenue par GGA et mBJ.

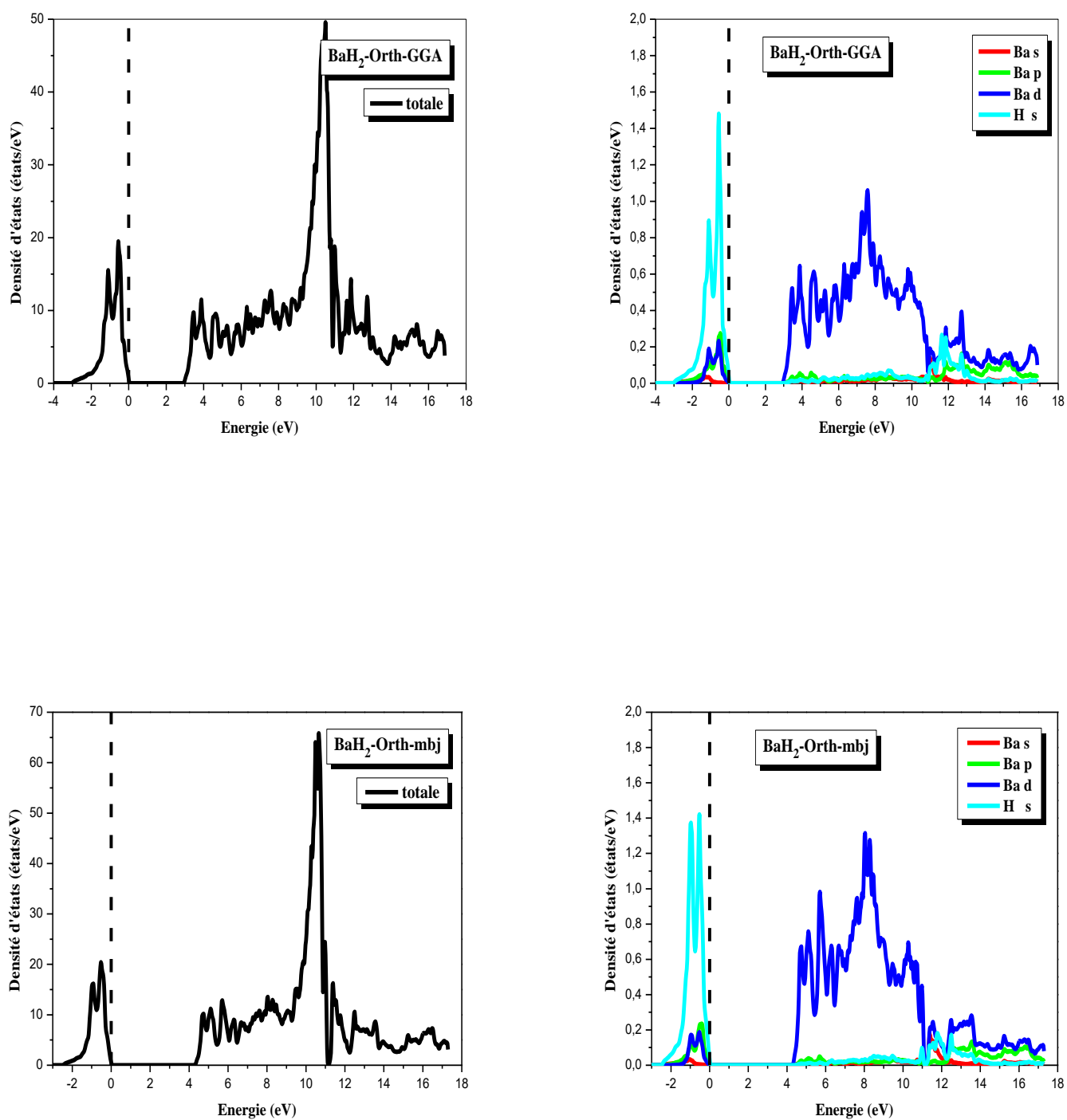


Figure IV-26 : La densité d'états totale et partielle de  $BaH_2$  dans la phase cotunnite obtenue par GGA et mBJ.

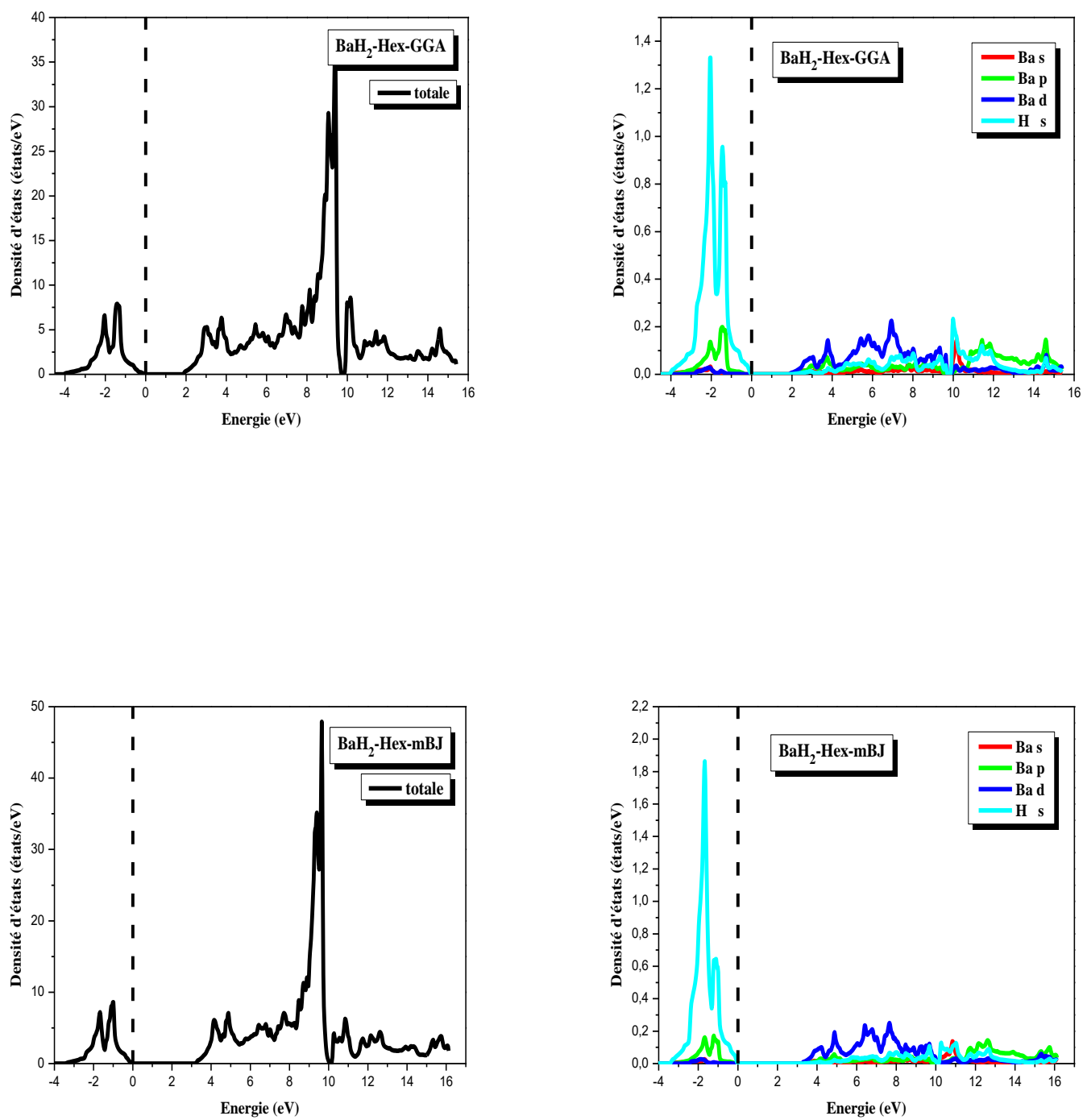


Figure IV-27 : La densité d'états totale et partielle de  $BaH_2$  dans la phase hexagonale obtenue par GGA et mBJ.

**Références :**

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, Techn. Universitat, Vienna, Austria, (2001).
- [2] J. P. Perdew, and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [3] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [4] A. D. Becke and E. R. Johson, J. Chem. Phys. **124**, 221101 (2006).
- [5] F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **30**, 244 (1944).
- [6] D. Colognesi, G. Barrera, A. J. Ramirez-Cuesta, and M. Zoppi, J. Alloy. Com. **427**, 18 (2007).
- [7] L. Hector Jr, J. Herbst, W. Wolf, P. Saxe and G. Kresse, Phys. Rev. B **76**, 014121 (2007).
- [8] J. S. Tse, D. D. Klug, S. Desgreniers, J. S. Smith, R. Flacau, Z. Liu, J. Hu, N. Chen, and D. T. Jiang, Phys. Rev. B **75**, 134108 (2007).
- [9] J. S. Smith, S. Desgreniers, D. D. Klug and S. T. John, Sol. St. Comm. **149**, 830 (2009).
- [10] J. S. Smith, S. Desgreniers, J. S. Tse and D. D. Klug, J. App. Phys. **102**, 043520 (2007).
- [11] M. Ammaria, Structures à haute pression des hydrures des métaux alcalins, mémoire de magister. Université de Tlemcen. (2011).
- [12] K. Kinoshita, M. Nishimura, Y. Akahama and H. Kawamura, Solid St. Comm. **141**, 69 (2007).
- [13] Y. Li, B. Li, T. Cui, Y. Li, L. Zhang, Y. Ma and G. Zou, J. Phys. **20**, 045211 (2008).
- [14] W. Wetzling, J. Windscheif, S. St. Comm. **50**, 33 (1984).
- [15] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. **102**, 226401 (2009).
- [16] W. Luo and R. Ahuja, J. Alloy. Com. **446**, 405 (2007).
- [17] P. Dufek, P. Blaha, K Schwarz, Phys. Rev. B **50**, 7279 (1994).
- [18] G.B. Bachelet, N.E. Christensen, Phys. Rev. B **31**, 879 (1995).

# *Conclusion générale*

### **Conclusion générale :**

Dans ce travail, nous avons cherché à comprendre le comportement des hydrures des métaux alcalino-terreux à haute pression, et à déduire les pressions de transition de phase. Nous avons aussi étudié leurs propriétés électroniques, ainsi dans le but d'avoir une vue d'ensemble sur ces matériaux et sur le comportement de l'hydrogène lorsqu'il est associé à un métal.

Les calculs théoriques sont en mesure d'apporter un appui à l'expérience en confirmant des hypothèses ou en apportant une interprétation fondamentale à un phénomène concret.

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

Les principaux résultats obtenus sont :

### **Propriétés structurales :**

- Nous trouvons que le paramètre du réseau augmente dans la même phase lors du remplacement de l'atome Ca par Sr ou Ba quelque soit l'approximation utilisée (LDA ou GGA) et les valeurs obtenues dans LDA sont inférieures à celles trouvées dans GGA.
- Concernant le module de compressibilité, une diminution est observée dans la même phase lors du remplacement de l'atome Ca par Sr ou Ba quelque soit l'approximation utilisée. Ce qui signifie que le matériau devient plus compressible. Les valeurs obtenues dans l'approximation LDA sont supérieures à celles trouvées dans l'approximation GGA.
- L'augmentation de la valeur du module de compressibilité lors du passage de la phase cotunnite vers la phase Hcp. Pour les deux phases cotunnite et Hcp sont plutôt proches mais c'est la phase Hcp qui présente la rigidité la plus élevée bien qu'elle soit moins stable que la phase cotunnite.
- Les résultats obtenus sont en bon accord avec les mesures expérimentales et théoriques pour ce qui concerne les paramètres de maille et les modules de compression.
- On a trouvé que la phase la plus stable pour les matériaux  $\text{CaH}_2$  et  $\text{SrH}_2$  est la phase cotunnite quelque soit l'approximation appliquée (LDA ou GGA). Pour le  $\text{BaH}_2$  est la

phase cotunnite par l'application de l'approximation GGA. Par contre la phase hexagonale est le plus stable par l'application de l'approximation LDA.

- A haute pression les hydrures  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{SrH}_2$  subissent une transition de phase structurale de la phase cotunnite vers la phase hexagonale quel que soit l'approximation utilisée (GGA ou LDA). Le  $\text{BaH}_2$  subit une transformation de phase structurale de la phase cotunnite vers la phase hexagonale par l'application de l'approximation GGA. Pour l'approximation LDA il n'y a pas de transformation de phase.

Pour trouver la pression de transition on a utilisé deux méthodes (la méthode de la tangente et la méthode de l'enthalpie)

- Pour les deux méthodes, on a trouvé que la valeur de la pression de transition diminue en passant de l'atome Ca à l'atome Sr puis à l'atome Ba par l'approximation GGA.
- Les pressions de transition calculées par les deux méthodes sont en accord avec les données expérimentales pour l'approximation GGA.

### Les propriétés électroniques :

Nos calculs de structures de bandes électroniques pour les trois hydrures, révèlent la présence d'un large gap énergétique indirect.

*Pour la phase cotunnite :*

$(\Gamma-X) \rightarrow (X-S)$  pour les hydrures  $\text{CaH}_2$  et  $\text{BaH}_2$ .

$(\Gamma) \rightarrow (X-S)$  Pour le  $\text{SrH}_2$ .

*Pour la phase hexagonale :*

$(\Gamma) \rightarrow (k)$  pour le  $\text{CaH}_2$ .

$(\Gamma) \rightarrow (\Delta-A)$  Pour le  $\text{SrH}_2$ .

$(\Gamma) \rightarrow (M)$  Pour le  $\text{BaH}_2$ .

- L'utilisation de l'approximation mbj apporte une amélioration pour le calcul du gap comparativement à la LDA et la GGA.

- L'augmentation du gap d'énergie lors du remplacement de l'atome Ca par Sr et la diminution lors du remplacement de l'atome Sr par Ba quelque soit l'approximation utilisée.
- Lors du passage de la phase cotunnite vers la phase hexagonale la valeur du gap d'énergie diminue quelque soit l'approximation utilisée.
- Les valeurs obtenues pour les gaps énergétiques en utilisant l'approximation GGA sont en accord avec les résultats théoriques disponibles.
- Les origines des bandes de valences et des conductions des trois hydrures ont été étudiées et analysées en calculant la densité d'états en utilisant différentes approximations.

## 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 et électroniques des hydrides des métaux alcalino-terreux  $XH_2$  ( $X= Ca, Sr$  et  $Ba$ ). Nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation pour calculer les propriétés structurales. Les résultats obtenus sont en accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

L'étude de la structure électronique des trois hydrides a été effectuée à travers le calcul des spectres de structure de bandes électroniques et les diagrammes de densité d'états électroniques totale et partielle. On a utilisé GGA et mBJ. Le calcul a montré l'existence d'un gap énergétique indirect pour les trois hydrides avec une améliorations considérable pour la structure de bandes en utilisant l'approximation mBJ par rapport l'approximation GGA et LDA.

## 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 and electronic properties of Hydrides  $XH_2$  ( $X= Ca, Sr$  et  $Ba$ ). We employed the local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA) for the exchange-correlation potential to calculate the structural properties. Obtained results are in agreement with the available experimental and theoretical data.

The study of the electronic structure of the compounds has been carried through the calculation of the band structure, total and partial electronic density of states diagrams. we employed GGA and mBJ. The calculation showed the existence of an indirect energy gap for the three hydrides with a considerable improvement for the band structure using the mBJ approximation comparatively to the GGA and LDA approximation.

## ملخص

قمنا بدراسة نظرية باستعمال تقريب الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) في إطار نظرية تابعة الكثافة (DFT) لتحديد الخصائص البنوية والالكترونية لهيدريدات المعادن  $XH_2$  ( $X= Ca, Sr$  et  $Ba$ ). استعملنا تقريب كثافة الموضع (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA) بغية حساب الخواص البنوية. النتائج المتحصلة عليها عند التوازن متوافقة مع النتائج العملية والنظرية المتوفرة.

تمت دراسة البنية الالكترونية للهيدريدات الثلاثة من خلال حساب عصابات الطاقة وكثافة الحالات الكلية والجزئية. حيث قمنا باستخدام GGA و mBJ. اظهرت الحسابات وجود فجوة طاقة غير مباشرة للهيدريدات الثلاثة مع تحسن كبير للنتائج باستخدام تقريب mBJ مقارنة مع GGA و LDA.

