

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° :PH/MAT/06/2021



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

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par : Hamrit Fatima Zahra

Intitulé

**Etude théorique des propriétés électroniques
des hydrures métalliques**

Soutenu / /2021 devant le jury composé de :

Latelli H'mida	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Président
Charifi Zoulikha	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Rapporteur
Baaziz Hakim	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Examinateur

Année universitaire : 2020 /2021

Remerciements



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

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

Je remercie vivement mon Encadreur **PR.CHARIFI Zoulikha** pour 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 remercie vivement les membres du Jury : le Professeur **Latelli H'mida**, et le Professeur **Baaziz Hakim** à l'université de M'sila pour avoir bien voulu examiner et juger ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à tous les collègues du département de physique de l'université de M'sila.

Je tiens à présenter tous mes remerciements, magratitude et mon respect au docteur **GHELLAB Torkia** pour les efforts déployés pour m'aider à compléter mes recherches.

Je n'oublie pas d'exprimer ma profonde gratitude à tous les enseignants et les doctorants du Département de Physique de l'Université Mohamed Boudiaf de M'sila

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

*Hamrit
Fatima Zahra*





Dédicaces

**Je dédie ce travail
À mes **Parents** qui ont
toujours été là pour moi tout
le long de mes études.**

À mes frères.

À mes sœurs.

À toute la famille Hamrit.

À mes amis.

**À tous ceux qui ont
contribué de loin ou de près**

Hamrit

Fatima Zahra

Liste des Figures

Les chapitres	Les Figures	Titres	Pages
Chapitre I	Figure-1	Interdépendance des équations de Kohn- Sham.	11
	Figure-2	L'organigramme d'un calcul auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	13
Chapitre II	Figure-1	Division des cellules atomiques unitaires en sphères Muffin Tin (S) de rayon R_{MT} et en une région interstitielle (I) adoptée dans la méthode APW.	21
	Figure-2	Les fenêtres d'énergies multiples.	25
	Figure-3	L'organigramme des programmes du code WIEN2K.	29
Chapitre III	Figure-1	Densité d'énergie massique pour différents vecteurs d'énergie.	31
	Figure-2	Principales origines de l'hydrogène produit dans le monde.	33
	Figure-3	Schéma sommaire (a) de la physisorption et (b) de la chimisorption.	35
	Figure-4	Hydruure métallique.	36
	Figure-5	Classification périodique des éléments donnant leur électronégativité (échelle de Pauling) et les différents hydrures formés.	37

Chapitre IV	Figure-1	Enthalpie de formation des hydrures des métaux purs à température ambiante.	40
	Figure-2	Structure cristalline de CsH: (a.1): La structure cubique (a.2): La configuration octaédrique.	41
	Figure-3	La variation de l'énergie en fonction du volume des hydrures CsH, KH et RbH Calculée par les approximations GGA et LDA dans les deux cas (spin et non spin).	46
	Figure-4	Relation entre la position des bandes d'énergie et le niveau de Fermi.	48
	Figure-5	La structure de bandes des hydrures CsH, KH et RbH dans les deux cas spin (up et down) en utilisant les approximations GGA et LDA.	50
	Figure-6	La densité d'états électroniques de CsH calculée par GGA et LDA.	51
	Figure-7	La densité d'états électroniques de KH calculée par GGA et LDA.	52
	Figure-8	La densité d'états électroniques de RbH calculée par GGA et LDA.	52

Liste des tableaux

Les chapitres	Les tableaux	Titres	Pages
Chapitre III	Tableau-1	Principales caractéristiques chimiques et physiques de l'hydrogène [3].	32
Chapitre IV	Tableau-1	Les valeurs de $R_{MT}^*K_{max}$, K_{points} , R_{MT} des composés CsH, KH et RbH.	42
	Tableau-2	Les valeurs de paramètre de maille $a(A^\circ)$, le module de compressibilité $B(GPa)$ et sa dérivé B' , ainsi que l'énergie minimale $E(Ry)$, et le volume V_0 , en utilisant la GGA et LDA dans les états avec spin et sans spin des hydrures CsH, KH et RbH.	43
	Tableau-3	Valeurs des gaps énergétiques calculées par les approximations GGA et LDA pour les hydrures CsH, KH et RbH dans les deux cas spin up et spin down.	50
	Tableau-4	Les valeurs du moment magnétique total (μ_B) et le moment magnétique partielle des atomes (Cs, k, Rb, H) calculées par les approximations GGA et LDA.	55
	Tableau-5	Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} des hydrures CsH, KH et RbH par les approximations GGA et LDA.	56

Sommaire

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

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

I-1- Introduction.....	4
I-2- L'équation de Schrödinger.....	4
I-3- L'approximation de Born-Oppenheimer.....	5
I-4- L'approximation de Hartree.....	6
I-5- L'approximation de Hartree-Fock.....	7
I-6- Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	8
I-6-1- Introduction.....	8
I-6-2- L'approximation de Thomas-Fermi.....	8
I-6-3- Théorème de Hohenberg et Kohn.....	9
I-6-3-a- Première théorème de Hohenberg et Kohn.....	9
I-6-3-b- Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.....	9
I-6-4- Equations de Kohn-Sham.....	10
I-6-5- Résolution des équations de Kohn-Sham.....	12
I-7- Différents types de fonctionnelles.....	14
I-7-1- L'approximation de la densité locale (LDA).....	14
I-7-2- L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	15
I-7-3- L'approximation du potentiel de Becke-Johnson modifié (mBJ).....	16
Références.....	18

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

II-1- Introduction.....	20
II-2- La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	20
II-3- La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	23
II-3-1- Principe de la méthode (LAPW).....	23
II-3-2- Les rôles des énergies de linéarisation (E_l).....	24
II-3-3- Construction des fonctions radiales.....	24
II-4- Amélioration de la méthode (FP-LAPW).....	24
II-4-1- Les fenêtres d'énergie multiple.....	25
II-4-2- Développement en orbital local.....	25
II-4-3- Méthode LAPW+LO.....	26
II-4-4- Méthode APW+LO.....	26

II-5- Le code Wien2k.....	27
Références.....	30

Chapitre III : Stockage de l'hydrogène

III-1- Introduction.....	31
III-2- Généralités sur l'hydrogène.....	31
III-3- Production d'hydrogène.....	33
III-4- Le stockage d'hydrogène.....	34
III-4-1- Stockage sous pression ou liquide.....	34
III-4-2- Stockage solide.....	34
III-4-3- Stockage par adsorption.....	35
III-4-4- Stockage par absorption.....	36
III-5- Les hydrures.....	36
Références.....	38

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV-1- Introduction.....	40
IV-2- La structure cristalline.....	41
IV-3- Détails de calculs.....	42
IV-4- Les propriétés structurales des hydrures CsH, KH et RbH.....	43
IV-4-1- Détermination des paramètres structurales.....	43
IV-4-2- La stabilité structurale des hydrures CsH, KH et RbH.....	45
IV-5- Les propriétés électroniques des hydrures.....	47
IV-5-1- La structure de bandes d'énergie.....	47
IV-5-2- Gap énergétique des hydrures CsH, KH et RbH.....	50
IV-5-3- La densité d'états électroniques.....	51
IV-6- Les propriétés magnétiques	54
IV-6-1- Rappel de magnétisme.....	54
IV-6-2- Moment magnétique des hydrures CsH, KH et RbH.....	54
IV-7- Les propriétés élastiques.....	55
IV-7-1- Introduction.....	55
IV-7-2- Calcul des constantes élastiques.....	55
Références.....	57
Conclusion générale.....	58

Introduction générale

❖ Introduction générale:

Les problèmes environnementaux et économiques, engendrés par l'usage des produits pétroliers, et la pénurie de ces énergies fossiles ont conduit à rechercher d'autres sources d'énergie abondantes et respectueuses de l'environnement. Nombre de ces sources sont intermittentes et nécessitent de prévoir des solutions de stockage. L'hydrogène apparaît comme un bon candidat pour remplir cette fonction. Le dihydrogène, forme moléculaire de cet élément, gazeux dans les conditions normales de température et de pression, présente un pouvoir calorifique supérieur de 120 MJ/kg, soit 2,5 fois celui de l'essence.

La filière 'hydrogène' s'appuie sur 3 piliers: la production, le stockage/distribution et l'utilisation. Le stockage d'hydrogène est traditionnellement réalisé par compression, sous des pressions allant de quelques bars à plusieurs centaines (700 bar), et par liquéfaction à 20 K. La faible densité volumique de ces deux types de stockage (42 et 70 kgH₂/m³), associée à de sérieux problèmes de sécurité et de conception mécanique des réservoirs, rend le stockage solide dans les alliages métalliques particulièrement pertinent pour certaines applications.

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

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

Les hydrures métalliques permettent d'obtenir de l'hydrogène très pur en retenant les impuretés présentes dans l'hydrogène et susceptibles de dégrader la membrane des piles à combustible.

De plus, ils offrent une solution sûre pour le stockage puisque, d'une part ils absorbent et libèrent l'hydrogène à des pressions modérées de l'ordre de 1 MPa, et d'autre part la réaction endothermique de libération d'hydrogène est auto-limitante: en cas de fuite d'hydrogène dans un réservoir d'hydrure métallique, la température du matériau en désorption va s'abaisser rapidement jusqu'à rejoindre les conditions d'équilibre réactionnel. A l'équilibre, la réaction s'arrête et l'hydrogène n'est plus libéré par le matériau [1].

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 [2] et Kohn-Sham [3]. 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 [4].

Dans le présent travail, nous intéressons à l'étude des propriétés structurales, et électroniques des hydrures des métaux CsH, KH et RbH. Pour cela nous avons effectué nos calculs à l'aide du code Wien2k [5], 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) [6] et celle du gradient généralisé (GGA) [7].

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 hydrures.

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

Références:

- [1] A. Chaise, Thèse de Doctorat, Université de Joseph Fourier–Grenoble 1 (2008).
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [3] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140 (1965).
- [4] B. Souad, Etude ab-initio des différentes propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques des composés ternaires (hydrures), thèse, Université Annaba, (2016).
- [5] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
- [6] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [7] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Lett. 77, 3865 (1996).

Chapitre I

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I-1-Introduction :

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

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

Au cours de ce chapitre, nous allons discuter les différents niveaux d'approximation nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe.

Ces approximations communes aux deux méthodes HF et DFT sont les suivantes.

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

I-2-L'équation de Schrödinger :

Considérons un système constitué par N électrons et n noyaux atomiques. Toute l'information est contenue dans la fonction d'onde, dont l'évolution est régie par l'équation de Schrödinger Indépendante du temps :

$$\mathbf{H}\Psi = \mathbf{E}\Psi \dots\dots\dots(\mathbf{I-1})$$

Tel que :

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_e + \mathbf{T}_n + \mathbf{V}_{e-e} + \mathbf{V}_{n-n} + \mathbf{V}_{n-e} \dots\dots\dots(\mathbf{I-2})$$

\mathbf{H} : L'opérateur Hamiltonien du système.

Ψ : Fonction d'onde du cristal.

E : L'énergie totale du système.

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} \dots \dots \dots (I-3)$$

Avec :

T_e : L'énergie cinétique des électrons.

Telle que m_e est la masse de l'électron qui se trouve à distance r_i .

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} \dots \dots \dots (I-4)$$

T_n : L'énergie cinétique des noyaux.

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

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\xi_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \dots \dots \dots (I-5)$$

V_{e-e} : L'énergie de répulsion entre les électrons.

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\xi_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \dots \dots \dots (I-6)$$

V_{n-n} : L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\xi_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \dots \dots \dots (I-7)$$

V_{n-e} : L'énergie potentielle d'attraction entre les noyaux et les électrons.

Donc Hamiltonien totale écrit :

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

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

Plusieurs approximations ont été introduites pour faciliter la résolution de l'équation de Schrödinger basées, en premier lieu, sur la diminution du nombre de particules du système étudié. La première d'elles est celle de l'approximation de Born-Oppenheimer [3], qui suppose que l'on peut découpler les mouvements des électrons de celui des noyaux, c'est pourquoi elle est qualifiée adiabatique, partant du simple constat que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux et que leur mouvement est beaucoup plus rapide, une première approximation prend en compte une évolution des électrons dans un potentiel créé par des atomes fixes deviendra nouvelle origine des énergies. La fonction d'onde nucléaire s'écrit:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_n(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \dots \dots \dots (I-9)$$

De ce fait, l'Hamiltonien se réduit à un Hamiltonien électronique:

- L'énergie cinétique du gaz d'électron T_e .
- L'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons V_{e-e} .
- Le potentiel des noyaux agissant sur les électrons comme potentiel externe V_{ext} .

Soit:

$$H_{tot} = T_e + V_{e-e} + V_{ext} \dots \dots \dots (I-10)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \dots \dots \dots (I-11)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\xi_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\xi_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \dots \dots \dots (I-12)$$

L'équation obtenue (I-10) est plus simple que l'originale (I-12), mais elle reste toujours très difficile à résoudre à cause de la complexité des interactions électron-électron.

C'est pourquoi elle est souvent couplée à l'approximation de Hartree [4].

I-4-L'approximation de Hartree :

En 1928, Hartree [5] propose une approximation basée sur la notion des électrons indépendants en tenant compte de cette approximation le système à N électrons en interaction devient un ensemble d'électrons indépendants sans corrélation et sans spin, chacun se déplaçant dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système cette approximation permettant la fonction d'onde à N électrons est représentée comme le produit des fonctions d'ondes à un électron:

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(\vec{r}_i) \dots \dots \dots (I-13)$$

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E \Psi_i(\vec{r}) \dots \dots \dots (I-14)$$

Avec:

$$V_{ext}(\vec{r}_i) = - \sum_i \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \dots \dots \dots (I-15)$$

Où $V_{ext}(\vec{r}_i)$ représente l'interaction attractive entre l'électron de coordonnée \vec{r}_i et les noyaux de coordonnée \vec{R} .

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

$V_H(\vec{r}_i)$ est le potentiel d'Hartree issu de l'interaction coulombienne répulsive entre un électron de coordonnée \vec{r}_i longe dans le champ moyen des autres électrons de coordonnées \vec{r}_j .

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

L'approximation de Hartree-Fock [6] remplace le système à N électrons par N système à 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 Ψ à N électrons comme un produit de N fonctions d'onde Ψ_i dépendantes chacune des coordonnées d'un seul électron. Le 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 spin-orbitale. 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 Ψ_i [7].

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_1) \\ \Psi_1(\vec{r}_2) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \Psi_1(\vec{r}_N) & \Psi_2(\vec{r}_N) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \dots\dots\dots(I-17)$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est un facteur de normalisation.

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_X(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E \Psi_i(\vec{r}) \dots\dots\dots(I-18)$$

Où $V_{ext}(\vec{r})$ est le potentiel externe en \vec{r} .

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

$V_X(\vec{r})$ est le potentiel d'échange.

exprimé par :

$$V_X(\vec{r}) = \int \frac{\sum \Psi_i(\vec{r}) \Psi_i^*(\vec{r}') \Psi_j(\vec{r}) \Psi_j^*(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \dots\dots\dots(I-19)$$

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 [8]. 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-Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

I-6-1-Introduction:

Pour résoudre l'équation de Schrödinger avec N électrons, on doit utiliser des méthodes approximatives qui permettent de reproduire plus exactement les quantités physiques contenant plus d'informations. Il existe une méthode plus moderne, probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permettant d'obtenir la densité électronique ρ . Cette méthode est basée sur le postulat proposé par Thomas [9], et Fermi [10], qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Thomas et Fermi ont négligé les effets d'échange et de corrélation qui surgissent entre les électrons. Cependant, ce défaut fut corrigé par Dirac [11], qui a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique.

I-6-2-L'approximation de Thomas-Fermi :

La théorie de la fonctionnelle de la densité considère l'énergie d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel dépendante de la distribution de densité $\rho(\vec{r})$ de ces électrons. Cette idée forme la base de la méthode de Thomas-Fermi. La théorie de Thomas-Fermi considère un système d'électrons en interaction dans un champ de coulomb $V_e(\vec{r})$ créée par l'ensemble des noyaux fixes.

L'énergie totale du système se constitue par:

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

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

$$E_c = \frac{3(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}\hbar^2\rho^{\frac{3}{5}}}{10m} \dots\dots\dots(I-20)$$

I-6-3-Théorème de Hohenberg et Kohn:

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn [12]: un système composé de N électrons qui circulent dans un potentiel extérieur fixe V_{ext} . Les deux théorèmes sont comme suit :

I-6-3-a-Première théorème de Hohenberg et Kohn:

Toute propriété physique d'un système à N électron 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 $\rho(\vec{r})$ [13]. Par conséquent, l'énergie totale du système a l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique :

$$E = E[\rho(\vec{r})] \dots \dots \dots (I-21)$$

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

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{\text{HK}}(\rho(\vec{r})) + \int V_{\text{ext}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \dots \dots \dots (I-22)$$

Dans laquelle $V_{\text{ext}}(\vec{r}) \rho(\vec{r})$ représente l'action du potentiel externe agissant sur ces particules, et $F_{\text{HK}}(\rho(\vec{r}))$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn peut être décrite comme une contribution de deux parties: la première correspond à la fonctionnelle d'énergie cinétique, et la deuxième correspond à la fonctionnelle d'énergie d'interaction électronique.

$$F_{\text{HK}}(\rho(\vec{r})) = T_e(\rho(\vec{r})) + V_{e-e}(\rho(\vec{r})) \dots \dots \dots (I-23)$$

La connaissance de la fonctionnelle $F_{\text{HK}}(\rho(\vec{r}))$ permet de déterminer l'énergie total et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel.

I-6-3-b-Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn:

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn [12] est un principe variationnel analogue à celui proposé initialement dans l'approche Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde $\left(\frac{\partial E(\Psi)}{\partial \Psi}\right) = 0$ mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique:

$$\left. \frac{\partial E(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} \right|_{\rho_0(\vec{r})} = 0 \dots \dots \dots (I-24)$$

Où $\rho_0(\vec{r})$ est la densité électronique exacte de l'état fondamental du système.

Ce deuxième théorème stipule que pour tout système multiélectronique avec un nombre N d'électrons et un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$; la fonctionnelle $E(\rho(\vec{r}))$ atteint sa valeur minimal lorsque la densité électronique $\rho(\vec{r})$ devient la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$:

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \dots \dots \dots (I-25)$$

I-6-4-Equations de Kohn-Sham:

Puisqu'il existe une solution unique pour la densité de l'état fondamental, il ne manque plus que la façon de calculer cette densité. En 1965 Kohn et Sham [14] mettent alors en place une méthode pratique pour réaliser ce calcul de manière approchée. L'idée géniale est de remplacer le système de particules réelles par un système équivalent à particules indépendantes, tel que dans l'état fondamental ces deux systèmes aient la même densité. Ainsi le système de départ est remplacé par un système fictif de particules indépendantes plongées dans un potentiel moyen. Le minimum d'énergie du système fictif de Kohn-Sham correspond à l'état fondamental souhaité pour lequel on obtient la densité associée.

La densité de Kohn-Sham s'écrit en fonction des N fonctions d'ondes des particules libres:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \dots \dots \dots (I-26)$$

Les particules étant indépendantes, les fonctions d'ondes associées sont orthogonales et l'Hamiltonien est symétrique.

La fonctionnelle de Kohn-Sham s'écrit:

$$E_{KS}(\rho) = T_{KS} + E_H(\rho) + E_{xc}(\rho) + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \dots \dots \dots (I-27)$$

Avec T_{KS} l'énergie cinétique.

$$T_{KS} = \sum_{i=1}^N \left\langle \Psi_i(\vec{r}) \left| \frac{\vec{\nabla}_i^2}{2} \right| \Psi_i(\vec{r}) \right\rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |\vec{\nabla} \Psi_i(\vec{r})|^2 \dots \dots \dots (I-28)$$

E_H l'énergie d'Hartree.

$$E_H(\rho) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \dots \dots \dots (I-29)$$

E_{xc} L'énergie d'échange-corrélation.

Les fonctions d'onde Ψ sont alors obtenues par la solution d'une équation de type Schrödinger avec un potentiel effectif.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_{eff}\right]\Psi_i(\vec{r}) = \xi_i\Psi_i(\vec{r})\dots\dots\dots(I-30)$$

$$\text{Avec: } V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \dots\dots\dots(I-31)$$

$V_{xc}(\vec{r})$: Le potentiel d'échange et de corrélation qui est donné par :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})}\dots\dots\dots(I-32)$$

Dans cette expression, E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons.

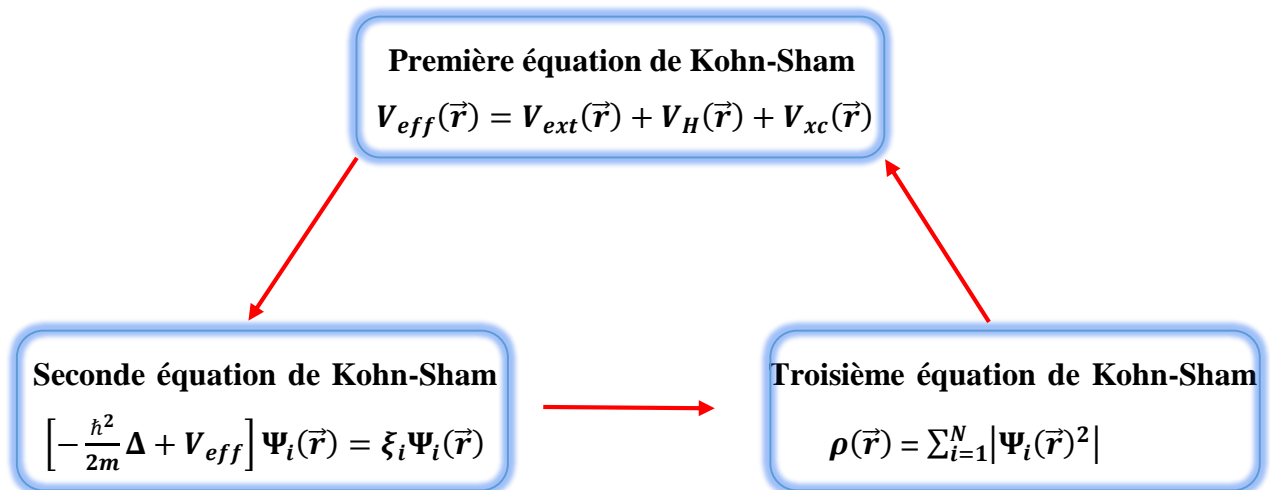


Figure I-1 : Interdépendance des équations de Kohn- Sham.

I-6-5-Résolution des équations de Kohn-Sham:

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelé orbitales de Kohn-Sham (KS):

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_i(\vec{r}) \dots \dots \dots (I-33)$$

Où les $\phi_i(\vec{r})$: sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement. La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première Zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent (**Figure I-1**). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(\mathbf{H} - \xi_i \mathbf{S}) \mathbf{C}_i = \mathbf{0} \dots \dots \dots (I-34)$$

Où \mathbf{H} représente la matrice hamiltonienne et \mathbf{S} la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (**I-26**). Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \dots \dots \dots (I-35)$$

i représente la $i^{ème}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

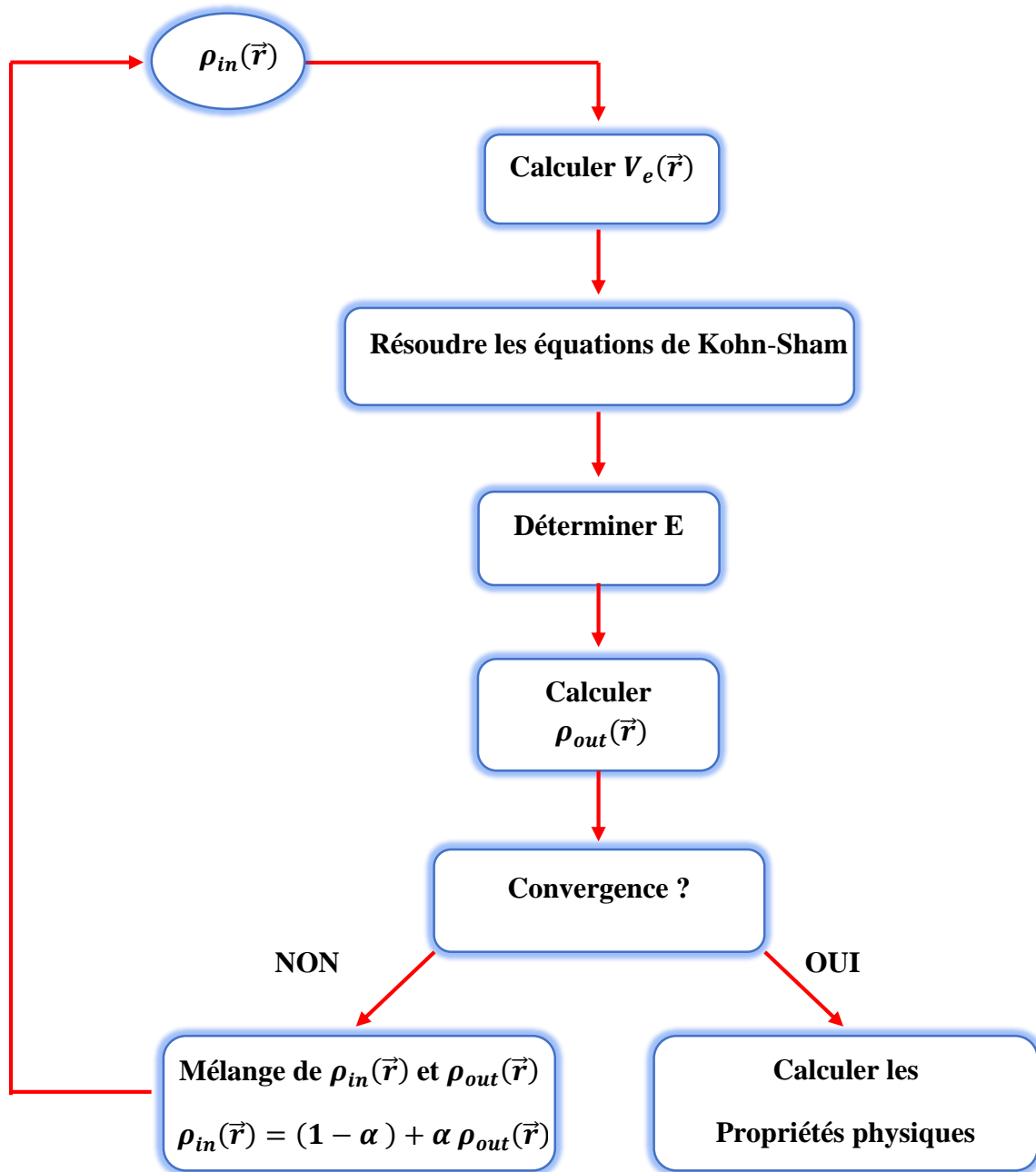


Figure I-2 : L'organigramme d'un calcul auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitalaire de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $F[\rho(\vec{r})]$, et finalement à une énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et de corrélation, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système. De sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système.

I-7-Différents types de fonctionnelles :

Comme nous avons dit tous les termes de l'énergie et leur potentiel associé peuvent être évalués sauf celui d'échange et de corrélation qui présentent la principale difficulté de la DFT. Il faut alors avoir recours à une approximation pour l'évaluer .Il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Pour cela, trois classes de fonctionnelles sont disponibles.

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

L'approximation LDA est l'approximation la plus simple qui présente la continuité de la démarche de Kohn et Sham l'idée de LDA est de considérer le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale définie en un point \vec{r} , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point \vec{r} . L'approximation LDA consiste à considérer la densité comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogène. Elle varie lentement en fonction de la coordonnée r_1 . Le système est assimilé à un nuage d'électrons de densité constante fluctue assez lentement à l'intérieur du système étudié, alors on suppose qu'elle est localement uniforme. L'énergie d'échange corrélation s'exprime selon l'équation suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \dots \dots \dots (I-36)$$

Où $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ désigne l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz homogène d'électrons de densité ρ .

Le potentiel d'échange-corrélation lui correspondant est :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \dots \dots \dots (I-37)$$

Enfin, le terme $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ de la relation (I-36) peut être approximé par une somme de deux contributions.

Un correspondant au terme d'échange l'autre au terme de corrélation :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] \dots \dots \dots (I-38)$$

Où:

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

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

Où le terme d'échange, terme dit < d'échange de Dirac > est donné par [15] :

$$\epsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \dots \dots \dots (I-39)$$

La LDA peut être généralisée aux systèmes magnétiques de spins polarisés ($\uparrow \downarrow$ et), connue sous le nom de la LSDA (Local Spin Density Approximation). La fonctionnelle d'échange et de corrélation est donnée par les équations suivantes:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] = \int \epsilon_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \dots \dots \dots (I-40)$$

Donc le potentiel d'échange et de corrélation donné par :

$$V_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})])}{\delta \rho(\vec{r})} \dots \dots \dots (I-41)$$

En général, les approximations LDA et LSDA donnent des bons résultats pour décrire les propriétés structurales, aussi concernant le paramètre de maille pour la majorité des solides. Le traitement de l'énergie d'échange-corrélation à partir de LDA fonctionne relativement bien dans le cas des métaux pour lesquels la densité est fortement uniforme mais ce modèle reste insuffisant dans les systèmes inhomogènes ou des métaux comportant des métaux de transition et autre problème la bande interdite.

La LDA sous-estime en général légèrement les distances de liaison et surestime les énergies de cohésion [16]. Des travaux visant à améliorer l'approximation de la densité locale ont été entrepris et ont donnée naissance à une nouvelle génération de fonctionnelles d'échange et de corrélation.

I-7-2-L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée qui consiste à tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison, le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et son gradient [17]:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] = \int \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \dots \dots \dots (I-42)$$

Où $\epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un

système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme. L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA. À titre d'exemple ces dernières tendent à améliorer les énergies totales [18,19]. Les volumes d'équilibre et les modules d'incompressibilité des métaux de transition sont en meilleur accord avec l'expérience en GGA qu'en LSDA, le cas du fer en est un bon exemple, où la structure cubique centrée est la plus stable contrairement aux résultats LSDA [20].

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

La structure électronique des solides périodiques peut être calculer en utilisant les équations de Kohn et Sham données par:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}}^2 + V_{eff,\sigma}^{KS} \right] \Psi_{i,\sigma}(\vec{r}) = \xi_{i,\sigma} \Psi_{i,\sigma}(\vec{r}) \dots \dots \dots (I-43)$$

$\Psi_{i,\sigma}(\vec{r})$ sont les fonctions d'onde mono électronique.

Le potentiel effectif de Kohn et Sham s'écrit comme suit:

$$V_{eff,\sigma}^{KS}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc,\sigma}(\vec{r}) \dots \dots \dots (I-44)$$

$V_{eff,\sigma}^{KS}(\vec{r})$ est la somme du potentiel externe, le potentiel de Hartree et le terme d'échange - corrélation. Dans ceci, les deux premiers termes sont calculés précisément tandis que le terme d'échange-corrélation nécessite des approximations.

Les fonctionnelles approximatives les plus généralement utilisées pour les solides sont l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation de gradient généralisée (GGA). Bien que LDA et GGA sont des approximations fiables pour le calcul de nombreuses propriétés des solides liées à l'énergie de l'état fondamental, comme les constantes élastiques, La stabilité des différentes structures, le volume théorique et le module de compressibilité, elles ne sont pas toujours suffisantes pour une description correcte de diverses propriétés telle que la structure de bandes pour beaucoup de semi-conducteurs et isolants. Récemment, Tran et Blaha ont proposé une approximation alternative pour améliorer le calcul du gap énergétique en modifiant le potentiel de Becke-Johnson. La fonctionnelle de Tran et Blaha [21] notée (mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que LDA ou PBE (la version du GGA pour les solides). La forme de la version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [22] est comme suit:

$$v_{x,\sigma}^{mBJ}(\vec{r}) = c v_{x,\sigma}^{RB}(\vec{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\vec{r})}{\rho_{\sigma}(\vec{r})}} \dots \dots \dots (I-45)$$

Avec:

$$\rho_{\sigma}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\Psi_{i,\sigma}(\vec{r})|^2 : \text{La densité électronique.}$$

$$t_{\sigma}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\Psi_{i,\sigma}(\vec{r})^* \nabla \Psi_{i,\sigma}(\vec{r})|^2 : \text{La densité d'énergie cinétique.}$$

$$v_{x,\sigma}^{RB}(\vec{r}) = -\frac{1}{b_{\sigma}(\vec{r})} \left[1 - e^{x_{\sigma}(\vec{r})} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(\vec{r}) e^{-x_{\sigma}(\vec{r})} \right] : \text{Le potentiel de Becke-Roussel.}$$

Le potentiel de Becke-Roussel est introduit pour minimiser le potentiel coulombien.

$x_{\sigma}(\vec{r})$ est déterminée par une équation non-linéaire impliquant ρ_{σ} , $\nabla \rho_{\sigma}$, $\nabla^2 \rho_{\sigma}$ et t_{σ} .

La fonction b_{σ} est donnée par:

$$b_{\sigma} = \left[\frac{x_{\sigma}^3 e^{-x_{\sigma}}}{8\pi \rho_{\sigma}} \right]^{\frac{1}{3}} \dots \dots \dots (I-46)$$

Le potentiel de Becke-Roussel proposé ici est à peu près équivalent au potentiel de Slater utilisé dans Beck et Johnson [22]. 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 [22]. Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne $\frac{|\nabla \rho(\vec{r})|}{\rho(\vec{r})}$.

La forme proposée pour c est la suivante:

$$c = \alpha + \beta \left(\left(\frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\nabla \rho(\vec{r}')|}{\rho(\vec{r}')} d^3 \vec{r}' \right) \right)^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots (I-47)$$

α et β sont deux paramètres libre, V_{cell} le volume de la cellule unitaire du système.

$$\alpha = -0.012 \text{ Et } \beta = 1.023 \text{ bohr}^{\frac{1}{2}} \text{ [23]}$$

En conclusion, l'approximation mBJ fait élargir le gap énergétique, et donc s'approcher bien de l'expérience [24], contrairement aux approximations LDA et GGA qui donnent des gaps étroits. Les gaps obtenus par la mBJ couvrent un intervalle de différents systèmes qui s'étend des semi-conducteurs à petits gaps jusqu'aux isolants à larges gaps. On note que le potentiel modifié de Becke et Johnson (BJ) est un potentiel d'échange qui prend en considération l'échange des trous. Le potentiel d'échange BJ a été implémenté, d'une manière auto-cohérente, dans le code Wien2k [25,26].

Références:

- [1] I. H. Calderon, ****Optical properties and electronic structure of wide band gap II-VI semiconductors****, in *II-VI semiconductors materials and their Applications*, Taylor and Francis New York ,113-170 (2002).
- [2] C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide*. 5e édition Dunod (1972).
- [3] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457(1927).
- [4] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, 89(1928).
- [5] J. Slater, *Adv. Quantum. Chem*, vol. 1, p. 35, (1964).
- [6] V. Fock, *Z. Phys.* 61 (1930) 126, 62, 795 (1930).
- [7] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81,385 (1951).
- [8] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *"Solid State physics"*, Saunders College (1976).
- [9] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 23,542 (1927).
- [10] E. Fermi, *Z. phys.* 48, 73 (1928).
- [11] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 26 ,376(1930).
- [12] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964).
- [13] L. F. Mireille, *Etude théorique de la diffusion de l'oxygène dans des oxydes diélectriques*, thèse, Université de Bordeaux 1. (2008).
- [14] W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev. A* 140, 1133 (1965).
- [15] P. A. M. Dirac, *"Note on exchange phenomena in the Thomas -Fermi atom"* *Proc.*
- [16] A. Dal Corso, A. Pasquarello, A. Baldereschi, et R. Car, *"Generalized gradient approximations to density-functional theory: A comparative study for atoms and solids,"* *Physical Review B*, vol. 53, no. 3, (1996).
- [17] A. Boumaza, *Thèse de Doctorat*, Université de Badji Mokhtar (2014).
- [18] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, 6671 (1992).
- [19] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 48, 4978 (1993).
- [20] P. Bagno, O. Jepsen, O. Gunnarsson. *Phys. Rev. B* 40, 1997 (1989).
- [21] F. Tran and P. Blaha, *phys. Rev. Lett* 102, 226401 (2009).
- [22] A. D. Becke and E. R. Johnson, *J. chem. Phys.* 124. 221101. (2006).
- [23] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81-385(1951).
- [24] A. D. Becke and E. R. Johnson, *J. chem. Phys.* 124, 221101 (2006).
- [25] F. Tran, P. Blaha and K. Schwarz, *J. Phys. Condens. Mater* 19, 196208 (2007).

[26] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal properties (Vienna University of Technology), Austria, (2008).

Chapitre II

La méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW)

II-1-Introduction :

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'onde pour la résolution des équations de Kohn-Sham. Il existe plusieurs méthodes qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. Parmi elles on trouve les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [1,2], qui permettent de traiter les métaux de transition. Les méthodes des ondes planes orthogonalités (OPW) et leurs dérivées [2,3] sont applicables aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples. Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [4]. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [5]: Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales « Muffin-Tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

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

Slater a développé en 1937 la nouvelle méthode APW (Augmented Plane Wave) [4] dans laquelle il a proposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation Muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation, la cellule unitaire sera divisée en deux types de régions:

- 1- Des sphères appelés « Muffin-tin » qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome α de rayon r_0 . (Région I)
- 2- Une région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (Voir Figure II-1). (Région II)

Dans lesquelles deux catégories appropriées de base sont utilisées :

- Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques « Muffin-tin » (région I).
- Des ondes planes pour la région interstitielle (région II).

Les deux régions sphérique et interstitielle sont définies par les fonctions d'ondes et qui sont écrites sous la forme suivante:

$$\Psi(\vec{r}) = \left\{ \begin{array}{l} \sum_{lm} A_{lm} U_l(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{G})\vec{r}} \end{array} \right\} \dots\dots\dots \text{(II-1)}$$

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

Ω : est le volume de la cellule élémentaire.

G : est le vecteur du réseau réciproque.

C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmonique sphériques Y_{lm} .

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

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

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

Où E_l : paramètre d'énergie.

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

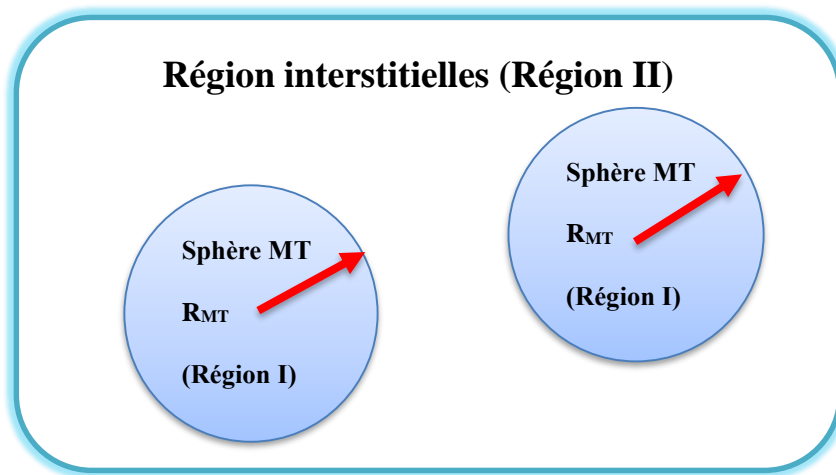


Figure II-1: Division des cellules atomiques unitaires en sphères Muffin Tin (S) de rayon R_{MT} et en une région interstitielle (I) adoptée dans la méthode APW.

Les fonctions radiales définies par (II-3) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de la sphère [6] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante:

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

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II-3) et en l'intégrant par parties. Slater 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.
- Les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est correspond à la valeur propre.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau [6]. Pour assurer la continuité de la fonction $\Psi(\vec{r})$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [7], nous trouvons que :

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

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

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

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

La fonction $U_l(\vec{r})$ qui apparaît dans l'équation (II-3) est dépendante de E_l , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportés sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [5], ainsi que celui de Koelling et Abrman [6]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Psi(\vec{r})$ à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(\vec{r})Y_{lm}(\vec{r})$ et de leurs dérivés $\dot{U}_l(\vec{r})Y_{lm}(\vec{r})$ par rapport à l'énergie.

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

II-3-1-Principe de la méthode (LAPW):

Ici, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(\vec{r})Y_{lm}(\vec{r})$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(\vec{r})Y_{lm}(\vec{r})$. Les fonctions $U_l(\vec{r})$ sont définies comme dans la méthode APW, et la fonction $\dot{U}_l(\vec{r})$ doit satisfaire la conduction suivante:

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

Ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode (FP-LAPW):

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

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l comme suit:

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

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

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Le passage vers cette méthode introduit des erreurs de l'ordre de $(E - E_l)^2$ sur la fonction d'onde et des erreurs vers de l'ordre de $(E - E_l)^4$ sur l'énergie de bande.

Les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec une seule E_l d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW.

Si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

II-3-2-Les rôles des énergies de linéarisation (E_l):

Pour obtenir de bons résultats, il faut que le choix du paramètre d'énergie E_l soit au centre de la bande du spectre d'énergie, car comme on a déjà vu, les erreurs trouvées dans la fonction d'onde, ainsi que dans les énergies de bandes sont de l'ordre de $O(E - E_l)^2$ et $O(E - E_l)^4$ respectivement. Dans le cas où le paramètre d'énergie E_l est égal à la valeur propre E , la méthode LAPW est réduite à la méthode APW. On peut optimiser le choix de ce paramètre E_l , en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant le paramètre qui donne l'énergie la plus basse [7]. La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées $U_l(\vec{r})Y_{lm}(\vec{r})$ et $\dot{U}_l(\vec{r})Y_{lm}(\vec{r})$ aux états du cœur n'est satisfaite que si ces états du cœur ont le même paramètre d'énergie E_l , donc la méthode LAPW dépend du choix de E_l . Le chevauchement entre les états du cœur et les bases LAPW conduit à l'apparition de faux états du cœur, c'est ce qu'on appelle les bandes fantômes [8].

II-3-3-Construction des fonctions radiales :

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

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

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

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

La méthode LAPW a pour objectif d'obtenir des énergies des bandes précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l . Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs d'énergie E_l au centre des bandes. Cependant, dans les matériaux caractérisés par des états semi-cœur, états intermédiaires entre un état de valence et un état de

cœur, le choix d'une seule valeur d'énergie E_l peut s'avérer insuffisant.

C'est le problème fondamental de l'état semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état du cœur.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation:

- L'usage des fenêtres d'énergies multiple.
- L'utilisation d'un développement en orbitales locale [9].

II-4-1-Les fenêtres d'énergie multiple :

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtre dont chacune correspond à une énergie E_l . 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_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et en particulier à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence [10].

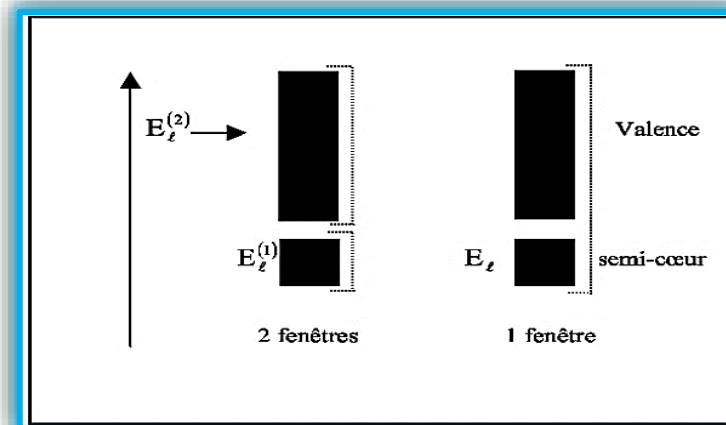


Figure II-2: Les fenêtres d'énergies multiples.

II-4-2-Développement en orbital local:

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. Tekeda [11], Perta [12], smrka [13], Shaughnessy [14] et Singh [15] proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales. Les dérivés de ces fonctions par rapport

à l'énergie sont égaux, mais les énergies de linéarisation correspondantes sont différentes. La fonction propre à la forme suivante:

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

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

II-4-3-Méthode LAPW+LO :

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [15] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions:

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

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

Une orbitale locale est définie pour l et m donné est également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

II-4-4-Méthode APW+LO :

Le problème rencontré dans la méthode (APW) était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode (LAPW+LO) mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes (APW) et (LAPW+LO) acquièrent toutes deux une limitation importante. Sjösted, Nordström et Singh ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode (APW) et ceux de la méthode (LAPW+LO). Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure

d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode (APW). Elle consiste à utiliser une base (APW) standard mais en considérant $U_l(\vec{r})$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « APW+lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants: - Des ondes planes (APW) avec un ensemble d'énergies E_l fixées:

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

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

$$\Psi(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \dots\dots\dots(\text{II-11})$$

Pour trouver des résultats précis l'ensemble de la base (APW +l o) semble exiger une taille comparable à la base dans la méthode (APW). C'est moins que dans la méthode (LAPW+LO), on utilise (APW+lo) pour les états qui convergent difficilement (états f ou d, atomes avec une petite sphère par exemple). Alors la taille de cette base est similaire à celle de la méthode (APW), et le calcul converge rapidement.

II-5-Le code Wien2k :

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode APW+lo, implémentée dans le code Wien2k [16]. Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont:

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

densités atomiques générées dans LSTART.

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

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

Alors en partant d'une densité initiale définie à partir d'une somme de densités atomiques, Wien2k va donc exécuter une série de programmes pour converger de façon auto-cohérente. Tout d'abord les différents potentiels vont être générés à partir de la densité électronique (programme **LAPW0**), les fonctions d'onde sont ensuite développées sur la base d'ondes planes augmentées et les valeurs propres sont trouvées par diagonalisation (**LAPW1**). Enfin, le code détermine la densité de charge des électrons de valence et l'énergie du niveau de Fermi (**LAPW2**), (ainsi que la densité de charge des états de cœur (**LCORE**)). La succession de ces programmes constitue une itération. Chaque itération se termine par le programme **MIXER** qui va réunir les densités de charge pour les électrons de cœur, de semi-cœur et de valence pour chaque type de spin (dans le cas d'un calcul polarisé en spin, **LAPW1**, **LAPW2** et **LCORE** sont exécutés indépendamment pour chaque type de spin). La **Figure II-3** résume le fonctionnement et la structure de Wien2k.

Plusieurs paramètres vont donc être déterminants pour la précision du calcul. Tout d'abord il convient de déterminer une énergie ΔE pour délimiter les états électroniques qui vont être traités comme états de cœur ou comme états de valence (typiquement, un intervalle de 6 à 8 Ry séparera ces deux types d'états). Un paramètre essentiel est $R_{MT}^{min} \times K_{max}$ qui correspond au produit entre le plus petit rayon de sphère atomique choisi et la plus grande valeur de \vec{K} . Les vecteurs \vec{K} qui déterminent la base d'ondes planes dans la région (I) sont choisis dans une sphère de rayon K_{max} . Le paramètre $R_{MT}^{min} \times K_{max}$ permet donc de définir la taille de la base. Enfin, il est nécessaire d'échantillonner la première zone de Brillouin avec un nombre de vecteurs de Bloch assez important.

Du calcul auto-cohérent, il est possible grâce à Wien2k d'avoir accès à diverses propriétés physiques (forces de Pulay, moments magnétiques, énergie totale...) ainsi que de tracer différents spectres, les densités d'états (Density of States (DOS)), la structure de bandes, . . .

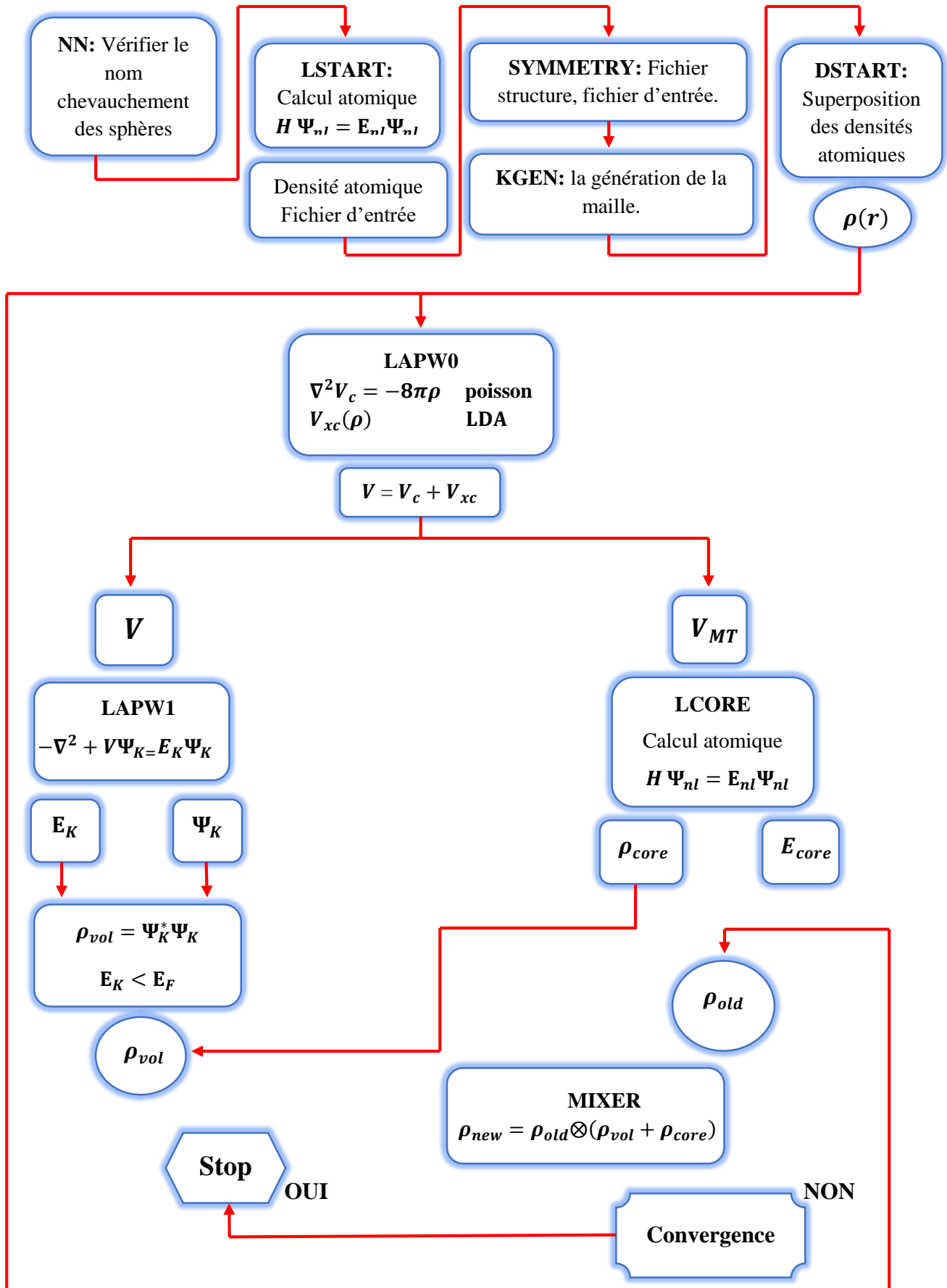


Figure II-3: L'organigramme des programmes du code WIEN2K.

Références :

- [1] F.Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928).
- [2] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [3] C.Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [4] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [5] O. Andersen, Phys. Rev. B, vol. 12, p. 3060, (1975).
- [6] M.B. Kanoun. These de doctorat. Univesité de Tlemcen. (2004).
- [7] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [8] S. Goedecker, K. Marschke, Phys. Rev. B42, 8858 (1990).
- [9] D. Singh, L. NORDSTRÖM Planewaves, pseudopotentials and the LAPW- method, Springer, ISBN 0-387-29684-0. 2ème Edition, (2006).
- [10] T. Takeda, J. Phys. F 9, 815 (1979).
- [11] T. Takeda, J. Kubler, J. Phys. F 5,661 (1979).
- [12] J. Petru, L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 35, 62 (1985).
- [13] L. Smrcka, C. zech, J. Phys. B 34, 694 (1984).
- [14] G. R. Evans, M. I. Drby, J. Phys. F 14, 1671 (1987).
- [15] D. J. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [16] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave+local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Vienna, Austria) (2001).

Chapitre III

Stockage de l'hydrogène

III-1-Introduction :

L'hydrogène semble être le carburant du futur du point de vue de l'évolution des besoins énergétiques humains. En effet, c'est le carburant le plus propre, sa combustion ne produisant que de l'eau, et a un pouvoir calorifique trois fois supérieur au pétrole.

Cependant il n'existe pas à l'état naturel mais doit être produit par l'homme. Ainsi l'hydrogène est un produit manufacturé trois fois plus cher que les produits pétroliers. La technique d'utilisation de l'hydrogène pour produire de l'énergie électrique est l'un des meilleurs moyens de produire de l'énergie afin de préserver l'environnement car elle ne produit que l'électricité et l'eau. C'est pourquoi cette nouvelle technologie reçoit beaucoup d'attention pour la développer et l'exploiter dans les voitures de course et l'approvisionnement en électricité des maisons. Les grands constructeurs automobiles ont commencé à produire de petites voitures et à les mettre sur le marché. Au lieu d'être chargé d'essence ou de diesel, il peut être chargé de 4 kg d'hydrogène, assez pour parcourir environ 400 km. Cependant, la vitesse de ces voitures est encore faible, mais elles sont suffisantes pour des vitesses de conduite normales en ville.

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].

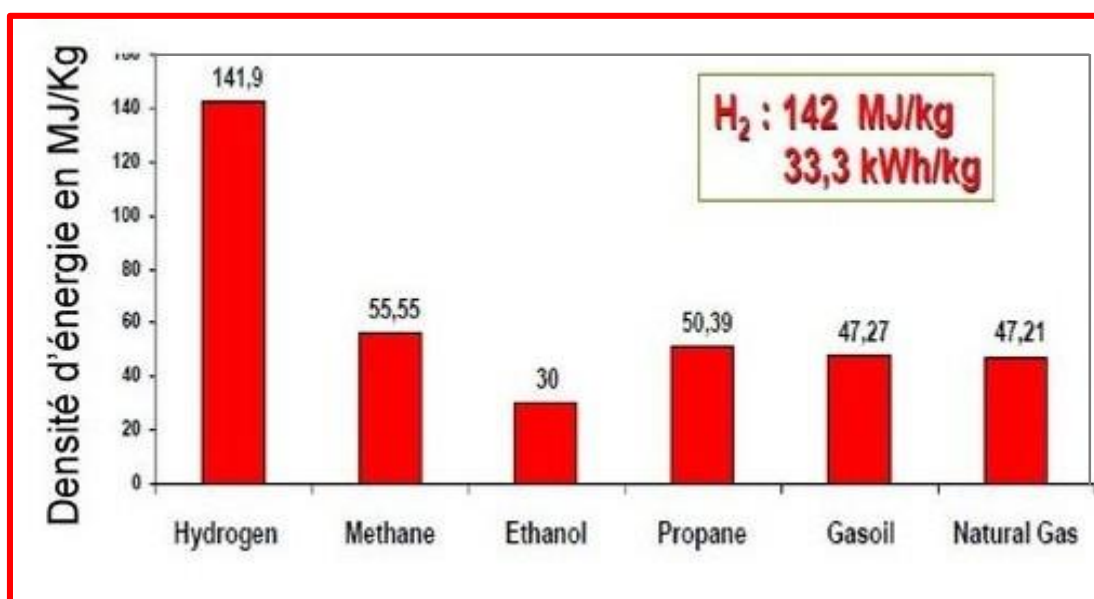


Figure III-1: Densité d'énergie massique pour différents vecteurs d'énergie.

Parmi les caractéristiques qui font de l'hydrogène un important vecteur énergétique pour le futur:

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

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

Numéro atomique : **1**.

Masse atomique : **1.007825 g.mol⁻¹**.

Electronégativité de Pauling : **2,1**.

Masse volumique : **0,0899.10⁻³ g.cm⁻³ à 20 °C**.

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

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

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

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

Isotopes : **Le deutérium et le tritium (respectivement 1 et 2 neutrons).8**

Configuration électronique : **1s¹**.

Energie de première ionisation : **1311 kJ.mol⁻¹**.

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

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

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

L'hydrogène peut être stocké sous forme liquide à basse température, gazeuse sous pression ou solide.

III-3-Production d'hydrogène :

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

Les principales voies de production à partir des hydrocarbures retenus au stade industriel passent par la production de syngaz, ou gaz de synthèse, qui est un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone ($\text{H}_2 + \text{CO}$). Actuellement l'hydrogène est utilisé comme matière première dans l'industrie chimique et pétrochimique. Sa production est donc généralement associée à d'autres unités présentes pour minimiser les coûts énergétiques et matériels. Par exemple dans la production d'ammoniac, le CO_2 issu des étapes précédentes de fabrication d'hydrogène est utilisé pour produire de l'urée à partir de l'ammoniac [4].

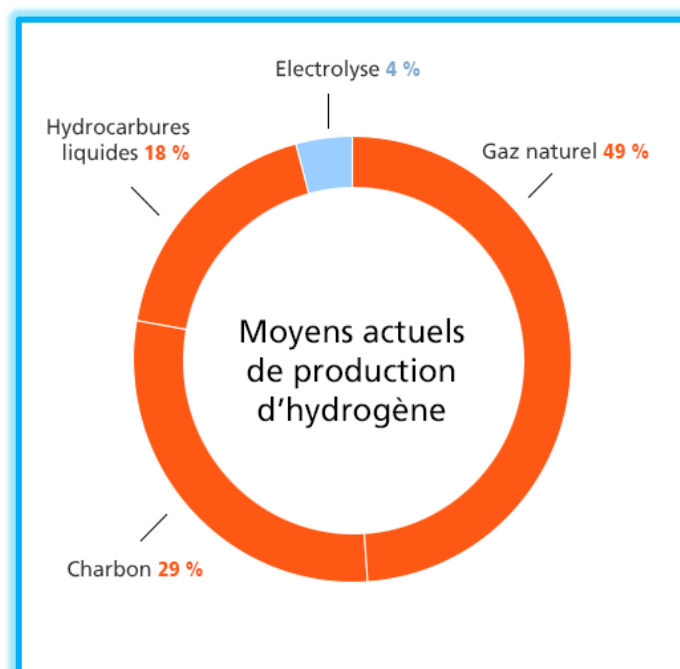


Figure III-2 : Principales origines de l'hydrogène produit dans le monde.

III-4-Le stockage d'hydrogène :

Le stockage d'hydrogène est certainement un verrou technique et scientifique pour le développement de la technologie de l'hydrogène [5]. L'hydrogène est un gaz extrêmement léger qui occupe un volume important dans les conditions de pression standard, c'est à dire à la pression atmosphérique. Pour le stocker et le transporter efficacement, il faut fortement réduire ce volume. Le dihydrogène ne peut jouer son rôle de vecteur d'énergie que si l'on peut le stocker efficacement, pour un coût limité et dans des conditions de sécurité acceptables. Le risque de fuite de dihydrogène doit être pris en considération, compte tenu du caractère inflammable et explosif de ce gaz dans certaines conditions. Ou, en raison de la petite taille de sa molécule, il est capable de traverser de nombreux matériaux, y compris certains métaux. De plus, il en fragilise certains en les rendant cassants. Différents modes de stockage doivent être envisagés selon l'utilisation qui en sera faite : industrielle, domestique, mobile ou nomade. L'hydrogène peut être stocké sous forme liquide à basse température, gazeuse sous pression ou solide.

III-4-1-Stockage sous pression ou liquide :

L'hydrogène à pression atmosphérique peut passer sous forme liquide par refroidissement à 20 K. La capacité volumétrique de ce mode de stockage est de $70,8 \text{ kg.m}^{-3}$. Le stockage sous forme liquide est également couramment utilisé à l'heure actuelle, mais, il présente deux inconvénients. Le premier est que la liquéfaction demande une quantité non négligeable d'énergie, environ 30% de l'énergie de l'hydrogène utilisable. Le second est la conservation de l'hydrogène. En effet, l'hydrogène en se réchauffant augmente la pression au-dessus du liquide (pression de vapeur saturante). Afin de limiter cette surpression, une soupape est nécessaire laissant s'échapper l'hydrogène. Ainsi, cette fuite se traduit par une perte en hydrogène de l'ordre de 1 à 2 % par jour, même dans les réservoirs cryogéniques (systèmes à double paroi métallique avec isolation). La quantité relativement importante d'énergie nécessaire à la liquéfaction et l'évaporation continue de liquide limite cette méthode de stockage. Au bilan, le stockage de l'hydrogène liquide est une méthode plus onéreuse que celui de l'hydrogène comprimé [6,7].

III-4-2-Stockage solide :

Les recherches s'orientent actuellement vers une autre méthode de stockage: le stockage sous forme solide. Dans ce système, l'hydrogène vient se fixer par des liaisons chimiques à un matériau solide. Le stockage de l'hydrogène sous forme solide permet de résoudre les problèmes liés aux fortes pressions et aux températures extrêmes. L'intérêt de ce mode de stockage réside aussi dans ses grandes capacités volumétriques (150 kg.m^{-3}) et massiques (18 % massique) [6-8]. Parmi ces matériaux solides, on distingue ceux dans lesquels

l'hydrogène est adsorbé, mettant en jeu la physisorption (sans dissociation de la liaison H-H **Fig-III-3-a**) et ceux dans lesquels il est absorbé mettant en jeu la chimisorption dissociative (la liaison H-H est rompue comme illustré à la **Fig-III-3-b**). Cependant, ces réactions sont plus ou moins facilement réversibles constituant une problématique majeure du stockage dans les solides.

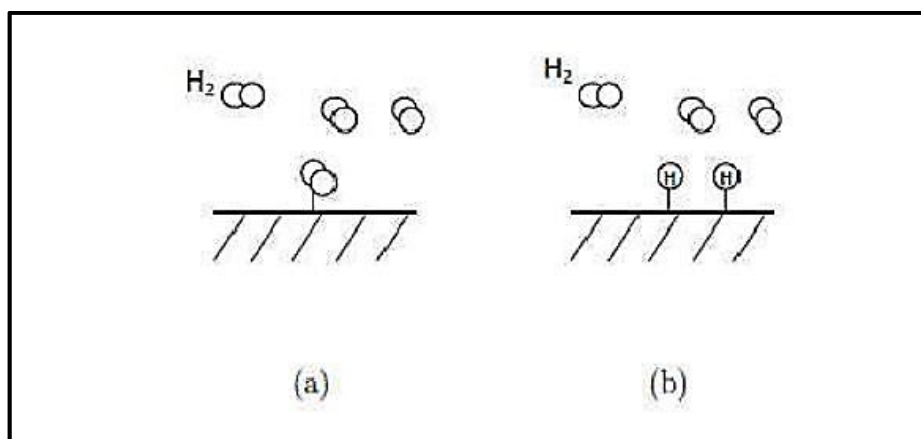


Figure III-3 : Schéma sommaire (a) de la physisorption et (b) de la chimisorption.

III-4-3-Stockage par adsorption :

Dans ce cas, le gaz d'hydrogène est adsorbé sans rupture de la liaison H-H. On parle alors de physisorption mettant en jeu des liaisons entre l'hydrogène et le matériau de type Van der Waals. Certains matériaux carbonés sont structurés de telle manière qu'ils présentent de nombreux pores, offrant ainsi une surface spécifique élevée, sur laquelle l'hydrogène peut venir s'adsorber. Ainsi, de par la faible masse du matériau hôte, des capacités massiques élevées peuvent être atteintes. Cependant, du fait de la faiblesse des liaisons entre l'hydrogène et le matériau, des températures faibles de l'ordre de -196°C sont nécessaires. Parmi ces matériaux, on peut citer le charbon actif de structure poreuse possédant une surface spécifique jusqu'à $3000\text{ m}^2\text{g}^{-1}$. A 77 K , les capacités de stockage d'hydrogène à la pression atmosphérique peuvent atteindre 8% en masse. Le graphite, de structure en forme de feuillets liés par l'intermédiaire des forces de Van der Waals, peut adsorber 7,4% en masse. Certains ions métalliques intercalent entre les feuillets sont capables d'augmenter la capacité de stockage [9]. Le graphène correspondant à seul feuillet de graphite est aussi étudié [8,9]. Plus récemment, les recherches se sont orientées vers les possibilités de stockage dans les nanostructures de carbone : les nanofibres et les nanotubes de carbone [9,10,11]. Les nanotubes ont une capacité de stockage de l'hydrogène à température ambiante de 1,97% à 14% en masse selon la pression d'hydrogène. Actuellement, une nouvelle approche est utilisée consistant à combiner les propriétés d'adsorption des matériaux de carbones poreux ou non

structurés et de nanoparticules de métalliques, d'intermétalliques ou encore d'oxydes. On peut notamment citer les systèmes nanotubes de carbone - magnésium [12], les alanates [13], les borohydrures [14], les amides [15,16], et le palladium [17]. Il existe aussi des réseaux organométalliques nanoporeux (MOF, pour Metal-Organic Framework), une classe des matériaux cristallins constitués d'ions métalliques (Li, Zr) reliés entre eux par un ligand organique [18,19]. Avec des surfaces spécifiques de l'ordre 4000 à 5500 m²g⁻¹, il est rapporté un stockage de 2 à 20 % massique à 77 K et 35 bars. [20,21].

III-4-4-Stockage par absorption :

L'absorption est fondée sur la formation d'hydrures métalliques solides. L'hydrogène moléculaire s'absorbe en effet dans une large variété de métaux et d'alliages métalliques. Cette absorption résulte de la combinaison chimique réversible de l'hydrogène avec les atomes composant ces matériaux, liaison dite métallique. Les composés ainsi formés sont appelés hydrures métalliques (**Figure III-4**).

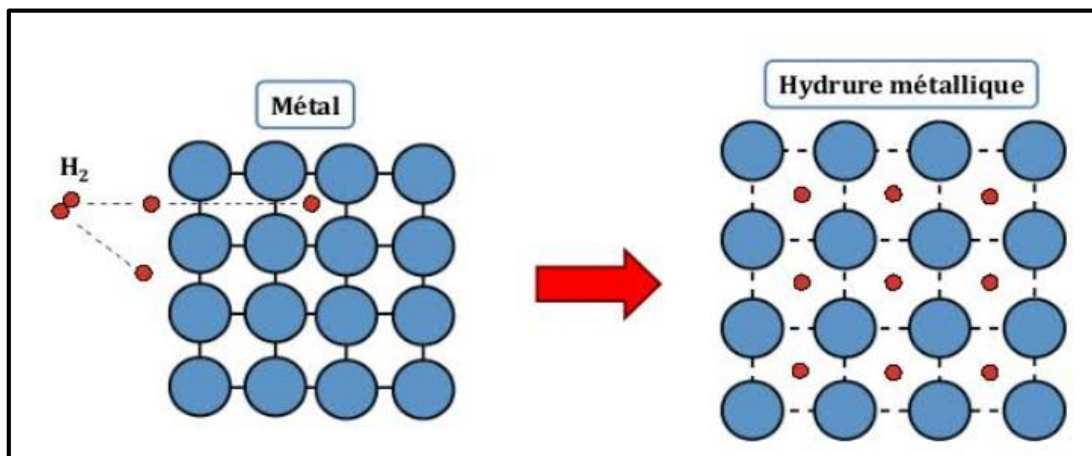


Figure III-4 : Hydure métallique.

III-5-Les hydrures :

Un hydrure est la « combinaison de l'hydrogène avec un élément plus électropositif ». Presque tous les éléments (M) forment des hydrures binaires MH_x où x = 0.5-3. On retrouve trois catégories principales d'hydrures selon le type de lien qui unit l'hydrogène aux atomes voisins. (Voir **Figure III-5**).

L'hydratation et la déshydratation de la plupart des métaux se font selon une réaction directe entre le métal et l'hydrogène :



Leibowitz et Gibbs [22,23] ont classé les hydrures en trois grandes familles selon les liaisons formées. Ces hydrures sont :

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

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

Figure III-5 : Classification périodique des éléments donnant leur électronégativité (échelle de Pauling) et les différents hydrures formés.

Références :

- [1] Livert Hydrogène 2013. www.cea.fr/multimedia/Documents/publications/livretsthematiques/livret_Hydrogene_web.pdf (2013).
- [2] C. I (Petrache) STAN, thèse de doctorat Phases et nouveaux composés à base de magnésium pour le stockage de l'hydrogène (2008).
- [3] Lenntech, Purification et traitement de l'eau Holding B.V.
- [4] D. TIGREAT. Les techniques de production de l'hydrogène et les risques associés, Institut national de l'environnement industriel et des risques, Rapport d'étude N° DRA089531307833 B 15 (2008).
- [5] K. Ross, Hydrogen storage: The major technological barrier to the development of hydrogen fuel cell cars, *Vacuum* 80, 1084–1089 (2006).
- [6] A. Zuttel, Materials for hydrogen storage. *Materials Today*, 6 (2003).
- [7] L. Schlapbach, A. Zuttel. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, 414 (2001).
- [8] Z. X. Guo, C. Shang. K.F. Aguey-Zinsou., *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008).
- [9] R. Strobel, J. Garche, P.T. Moseley L. Jorissen G.Wolf. Hydrogen storage by carbon materials. *J. Power Sour.* 159 (2006).
- [10] V.V. Simonyan, J.K. Johnson. *J. Alloys Compds*, 330 (2002).
- [11] Y. Yurum, A. Taralp, T.N. Veziroglu. *Int. J. Hydrogen Energy*, 34 (2009).
- [12] B.H. Chen, C.H. Kuo, J.R. Ku, P.S. Yan, C.J. Huang, M.S. Jeng, F.H. Tsau. *J. Alloys Compds*, 568 (2013).
- [13] C.B. Minella, I. Lindemann, P. Nolis, A. Kieling, M.D. Baro, M. Klose, L. Giebeler, B. Rellinghaus, J. Eckert, L. Schultz, O. Guteisch. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 (2013).
- [14] B. Yang, S. Li, H. Wang, J. Xiang, Q. E. Yang, *J. Mater. Sci. Technol*, 29 (2013).
- [15] D.E. Demirocak, S.S. Srinivasan, M.K. Ram, J.N. Kuhn, Li, X. Ranjani Muralidharan, D.Y. Goswami, E.K. Stefanakos. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 (2013).
- [16] R. Rohit. Shahi, H. Raghubanshi, M.A. Shaz, O.N. Srivastava. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 (2013).
- [17] P. Dibandjo, C. Zlotea, R. Gadiou, C. Matei Ghimbeu, F. Cuevas, M. Latroche, E. Leroy, C. Vix-Guterl. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 (2013).
- [18] M.P. Suh, H.J. Park, T.K. Prasad, D.W. Lim. *Chem. Rev.* 112 (2012).
- [19] T. Stergiannakos, E. Tylianakis, E. Klontzas, P.N. Trikalitis, G.E. Froudakis. *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012).

- [20] Q. Zhao, W. Yuan, J. Liang, J. Li, Synthesis and hydrogen storage studies of metal Lorganic framework UiO-66. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 (2013).
- [21] M. Hirscher, B. Panella. *Scripta Materialia*, 56 (2007).
- [22] G. G. Libowitz. Ed. W.A. Benjamin, Inc, New-York (1965).
- [23] T. R. P. Gibb. *Progress in Inorg. Chem*, Ed. Inter science Publishers, Inc, New-York (1965).

Chapitre IV

Résultats et discussions

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. Dans le tableau périodique, les éléments métalliques peuvent être classés selon leur réactivité vis-à-vis de l'hydrogène. Certains éléments absorbent l'hydrogène gazeux à température ambiante, alors que d'autres nécessitent des conditions de pression et des températures élevées pour réagir avec l'hydrogène.

On convient de nommer « type A », les éléments ayant une forte réactivité avec l'hydrogène (un métal alcalino-terreux). Ces éléments vont former des hydrures stables dans des conditions de température et pression proches de l'ambiante.

Le « type B » désigne, au contraire, les éléments n'ayant pas ou peu de réactivité avec l'hydrogène (un métal de transition), dont les hydrures (instables) se forment à haute pression et température. La **Figure IV-1** montre la classification des éléments A (en rouge) et B (en bleu) en fonction de l'enthalpie de formation de leurs hydrures.

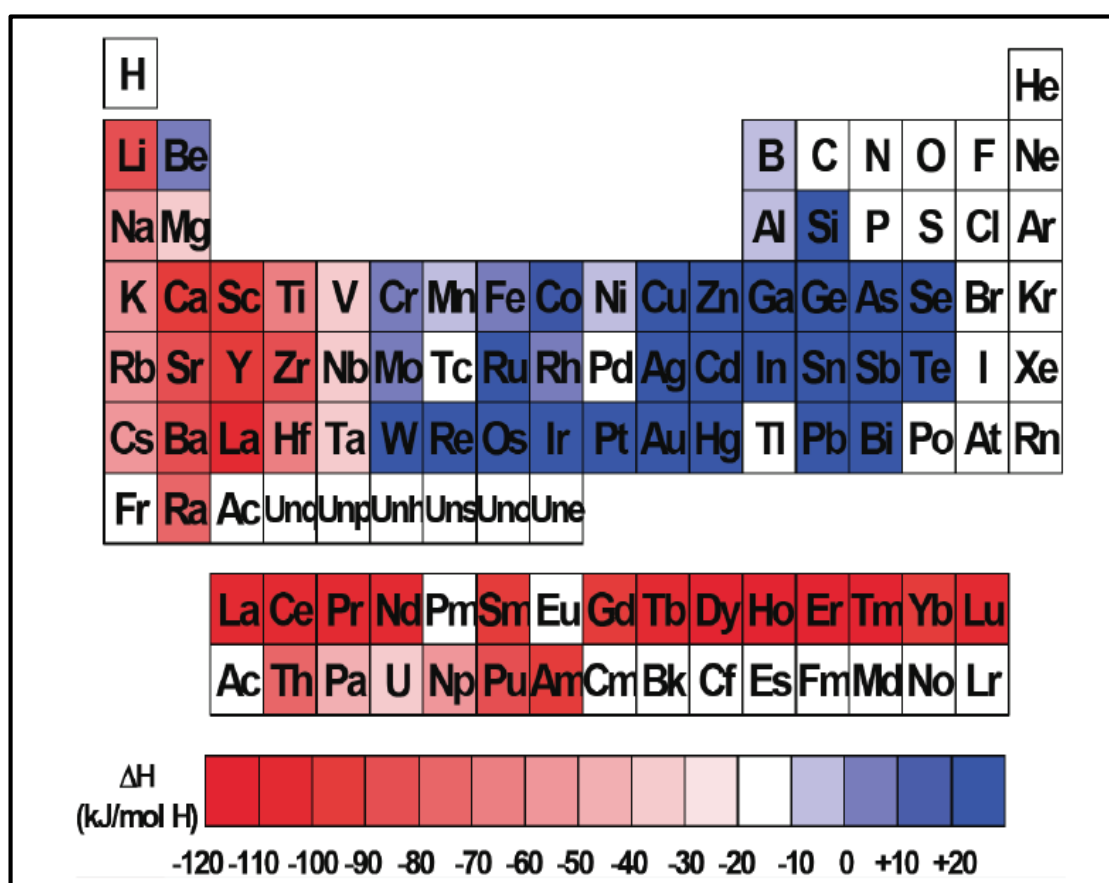


Figure IV-1 : Enthalpie de formation des hydrures des métaux purs à température ambiante.

Dans ce chapitre, nous étudions les hydrures suivants: CsH , KH et RbH . L'objectif de ce chapitre est l'étude des propriétés structurales telles que (le paramètre du

réseau, le module de compressibilité, et sa dérivée...), les propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle) des hydrures CsH, KH et RbH par simulation numérique.

La configuration électronique de chaque élément est :

$H^1 : 1s^1$.

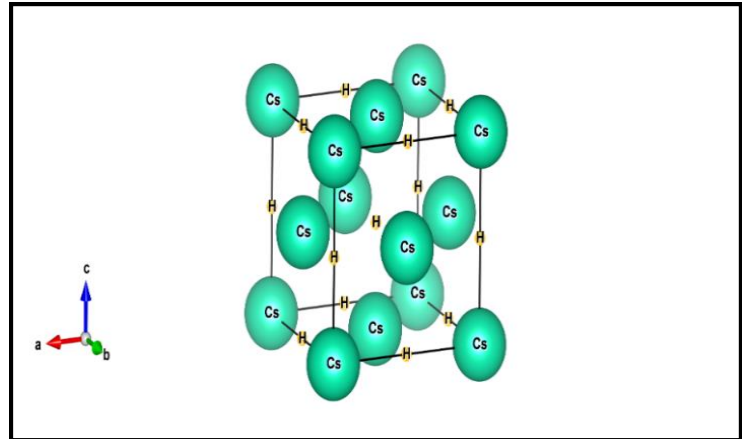
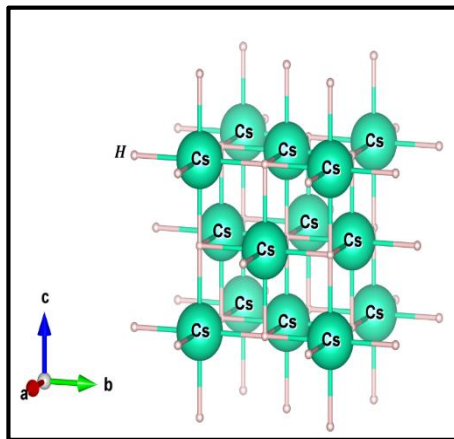
$Cs^{55} : [Xe]_{54} 6s^1$.

$K^{19} : [Ar]_{18} 4s^1$.

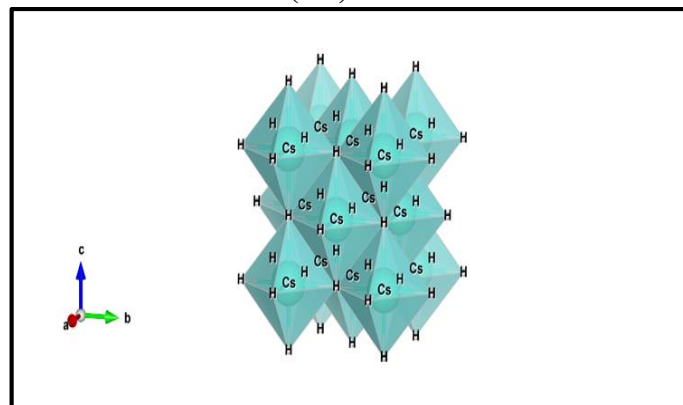
$Rb^{37} : [Kr]_{36} 5s^1$.

IV-2-La structure cristalline :

- ❖ Les hydrures CsH se cristallisent dans les conditions ambiantes dans la structure cubique, avec un groupe d'espace $Fm\bar{3}m$.
- ❖ La représentation schématique de cette structure est comme suit:



(a.1)



(a.2)

Figure IV-2 : Structure cristalline de CsH : (a.1): La structure cubique.

(a.2) : La configuration octaédrique.

IV-3-Détails de 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**) implémenté 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:

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

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

Les fonctions d'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 planes). 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-1)**.

Tableau IV-1 : Les valeurs de $R_{MT} * K_{max}$, K_{points} , R_{MT} des composés CsH, KH et RbH.

Les composés	Approximation	$R_{MT} * K_{max}$	K_{points}	$R_{MT}(Cs)$	$R_{MT}(K)$	$R_{MT}(Rb)$	$R_{MT}(H)$
CsH	GGA	9	700	2.5	---	---	2.5
	LDA	9	700	2.5	---	---	2.5
KH	GGA	9	700	---	2	---	2
	LDA	9	700	---	2	---	2
RbH	GGA	9	700	---	---	2	2
	LDA	9	700	---	---	2	2

IV-4-Les propriétés structurales des hydrures CsH, KH et RbH:

IV-4-1-Détermination des paramètres structurales:

Pour déterminer le paramètre de la maille d'équilibre et pour trouver comment l'énergie totale varie en fonction de ce paramètre, nous avons effectué des optimisations structurales sur les hydrures **CsH, KH et RbH** pour deux états (magnétique et non magnétique). Le calcul a été effectué avec les approximations GGA et LDA. L'optimisation structurale s'effectue en minimisant l'énergie totale en fonction du volume V . Le cycle d'optimisation est reproduit jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Le module de compression à l'équilibre est évalué en ajustant la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue en fin de cycle à l'équation de **Murnaghan [4]** donnée par:

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

E_0 : représente l'énergie de l'état fondamental correspondant au volume V_0 .

V_0 : est le volume de l'état fondamental.

La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{tot}(V)$.

B : le module de compressibilité est déterminé par l'équation suivante:

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

B' : la dérivée du module de compressibilité:

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

Les valeurs de l'optimisation sont représentées dans le **Tableau IV-2**.

Tableau IV-2: Les valeurs de paramètre de maille $a(\text{Å})$, le module de compressibilité $B(\text{GPa})$ et sa dérivé B' , ainsi que l'énergie minimale $E(\text{Ry})$, et le volume V_0 , en utilisant la GGA et LDA dans les états avec spin et sans spin des hydrures CsH, KH et RbH.

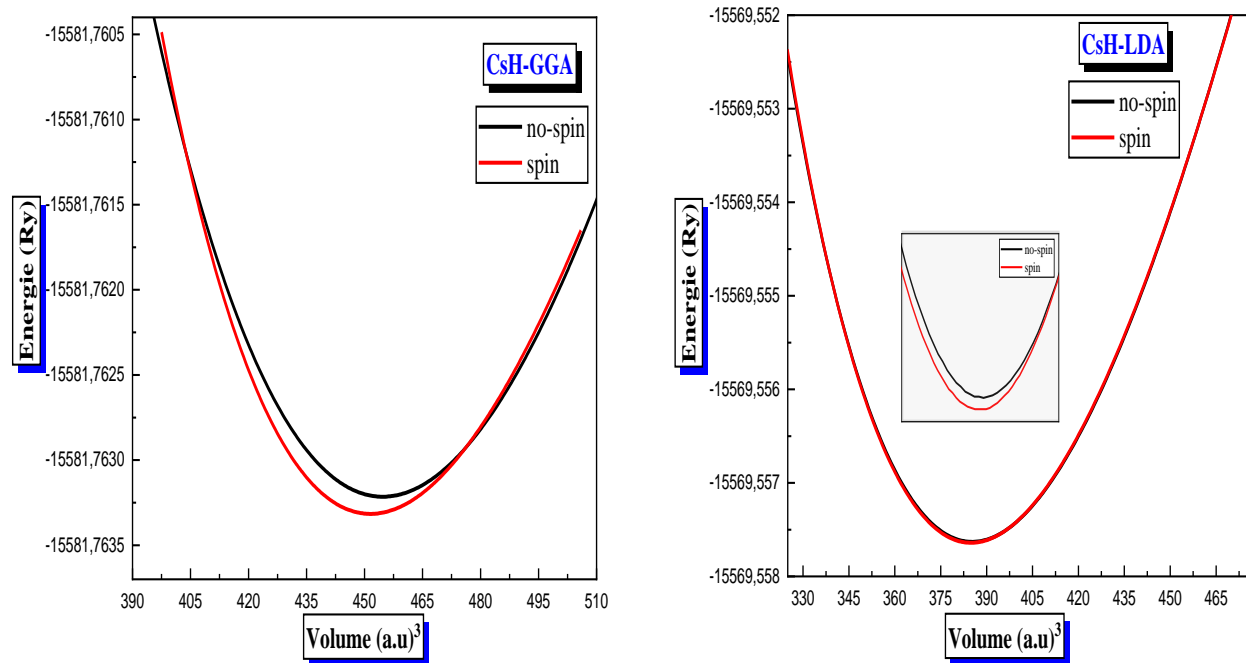
Les composés	Les grandeurs	GGA		LDA		Valeurs expérimentales
		spin	no spin	spin	no spin	
CsH	a(A ⁰)	6.44	6.46	6.11	6.11	6.39 ^[5]
	V ₀	451.53	454.71	384.91	385.28	
	B(GPa)	9.56	8.89	12.28	12.18	
	B'	5.73	3.04	4.15	3.87	
	E ₀ (Ry)	-15581.763316	-15581.763215	-15569.557640	-15569.557631	
	La différence d'énergie E ₀ (Ry)	-0.000101		-0.000009		
	KH	a(A ⁰)	5.71	5.71	5.47	5.47
V ₀		313.52	313.35	276.30	276.50	
B(GPa)		13.48	12.99	17.41	17.30	
B'		3.72	4.41	4.14	3.77	
E ₀ (Ry)		-1205.452257	-1205.452240	-1202.392618	-1202.392615	
La différence d'énergie E ₀ (Ry)		-0.000017		-0.000003		
RbH	a(A ⁰)	6.06	6.06	5.79	5.79	6.04 ^[5]
	V ₀	374.99	376.37	326.76	327.03	
	B(GPa)	11.91	10.75	14.82	14.65	
	B'	5.92	4.04	4.24	3.77	
	E ₀ (Ry)	-5964.157205	-5964.157075	-5957.052012	-5957.052005	
	La différence d'énergie E ₀ (Ry)	-0.00013		-0.000007		

Selon le **Tableau IV-2** on observe que:

- ❖ Les valeurs de paramètre de maille sont en accord avec les valeurs expérimentales pour les deux composés CsH et RbH.
- ❖ Il se trouve que le module de compressibilité trouvés dans l'approximations GGA sont plus petites que celui obtenu par LDA, tandis que la dérivée du module de compressibilité B' tandis que le volume V_0 obtenu par LDA est petit comparativement a celui trouvé dans la GGA.
- ❖ Le minimum d'énergie le plus bas est apparait dans le cas magnétique (spin) dans les deux approximation GGA et LDA.

IV-4-2-La stabilité structurale des hydrures CsH, KH et RbH:

La variation de l'énergie en fonction de volume des hydrurs CsH, KH et RbH est représentée dans la **Figure IV-3**. D'après les résultats de la différence d'énergie, nous constatons que les valeurs obtenues sont très petites. Il est a noté que l'état magnétique est le plus stable dans les deux approximations GGA et LDA.



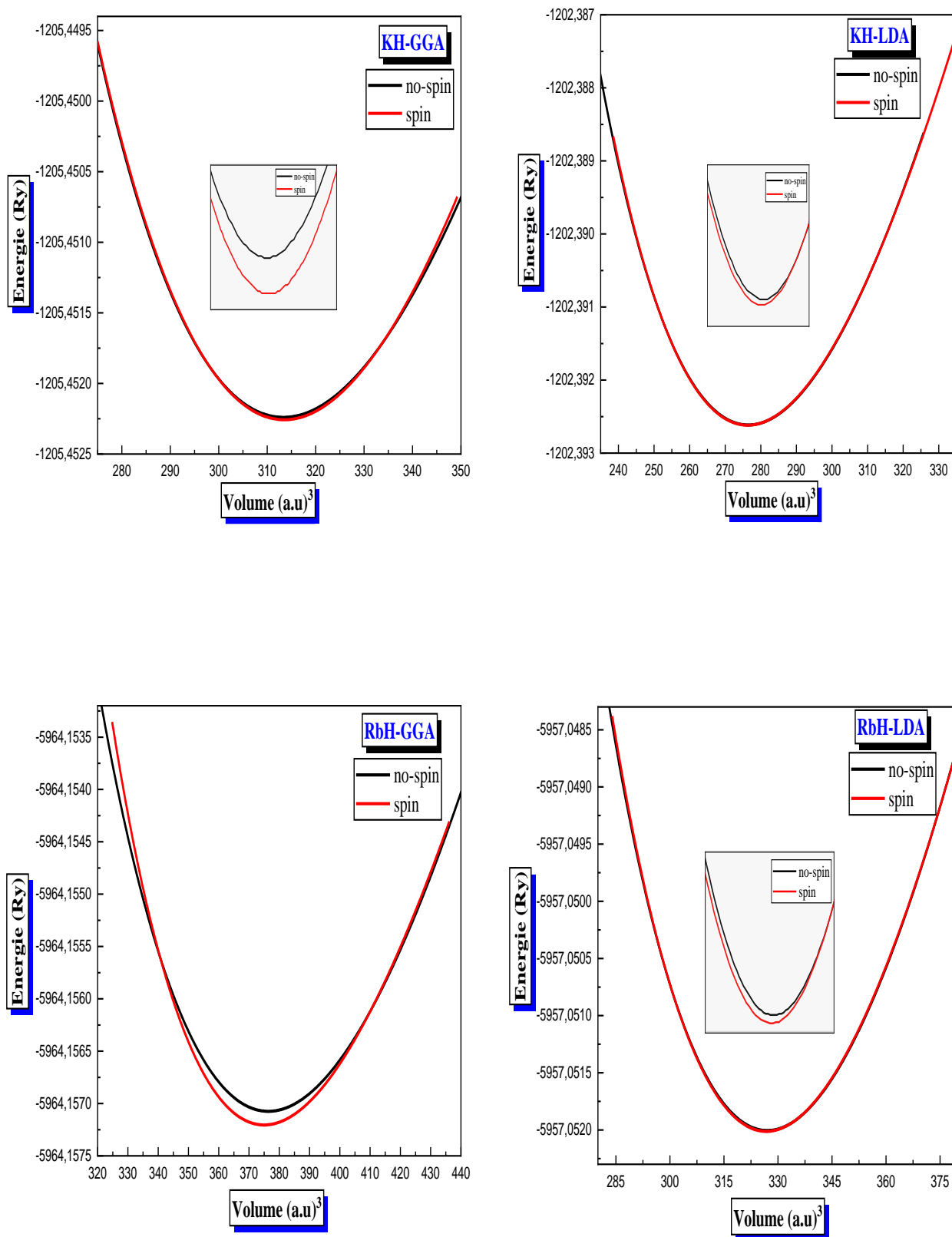


Figure IV-3: La variation de l'énergie en fonction du volume des hydrides CsH, KH et RbH Calculée par les approximations GGA et LDA dans les deux cas (spin et non spin).

IV-5-Les propriétés électroniques des hydrures :

L'analyse de la structure électronique sous forme des densités d'états en fonction des énergies (DOS), pour les matériaux, nous permet de prédire les types des hybridations et la nature des analyses de la structure électronique sous forme des densités d'états en fonction des énergies. Il nous permet, aussi, de suivre la distribution des électrons dans les différents niveaux d'énergie comme la position par rapport au niveau de Fermi, la largeur des bandes de valence, de conduction et la bande interdite.

En effet, la plupart des propriétés physiques sont directement liées aux propriétés électroniques. Pour caractériser la structure électronique d'un solide, nous disposons des outils complémentaires qui sont la densité de charge, la densité d'états électroniques (DOS) et la structure de bandes.

Le test 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 difficiles à simuler, les propriétés électroniques des matériaux jusqu'à ce jour. Les techniques de calculs de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthode 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 coûteuses 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 comparants 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 d'énergie :

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

Les bandes d'énergie donnent des énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première Zone de Brillouin sont traitées. Pour les semi-

conducteurs le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de bandes de conduction qui sont séparées par une bande interdite ou gap. On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

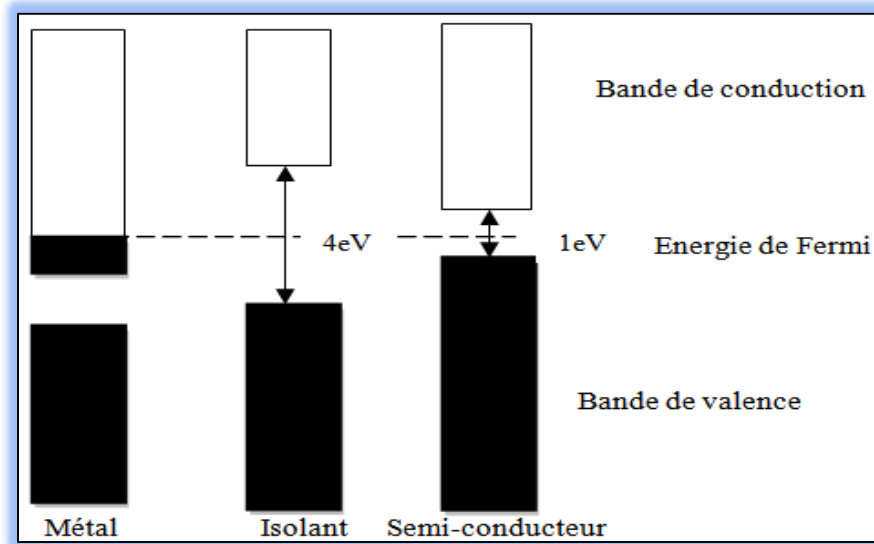
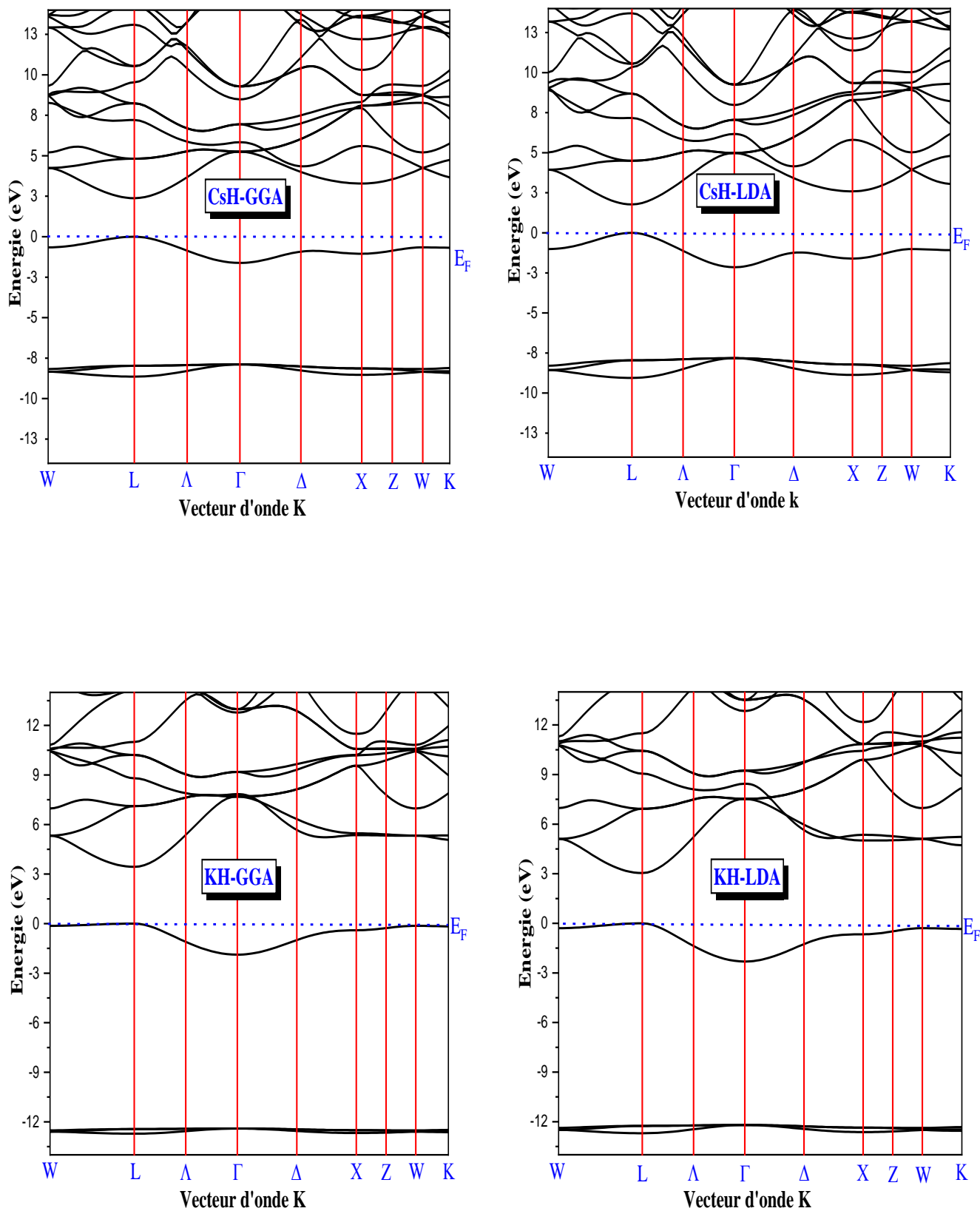
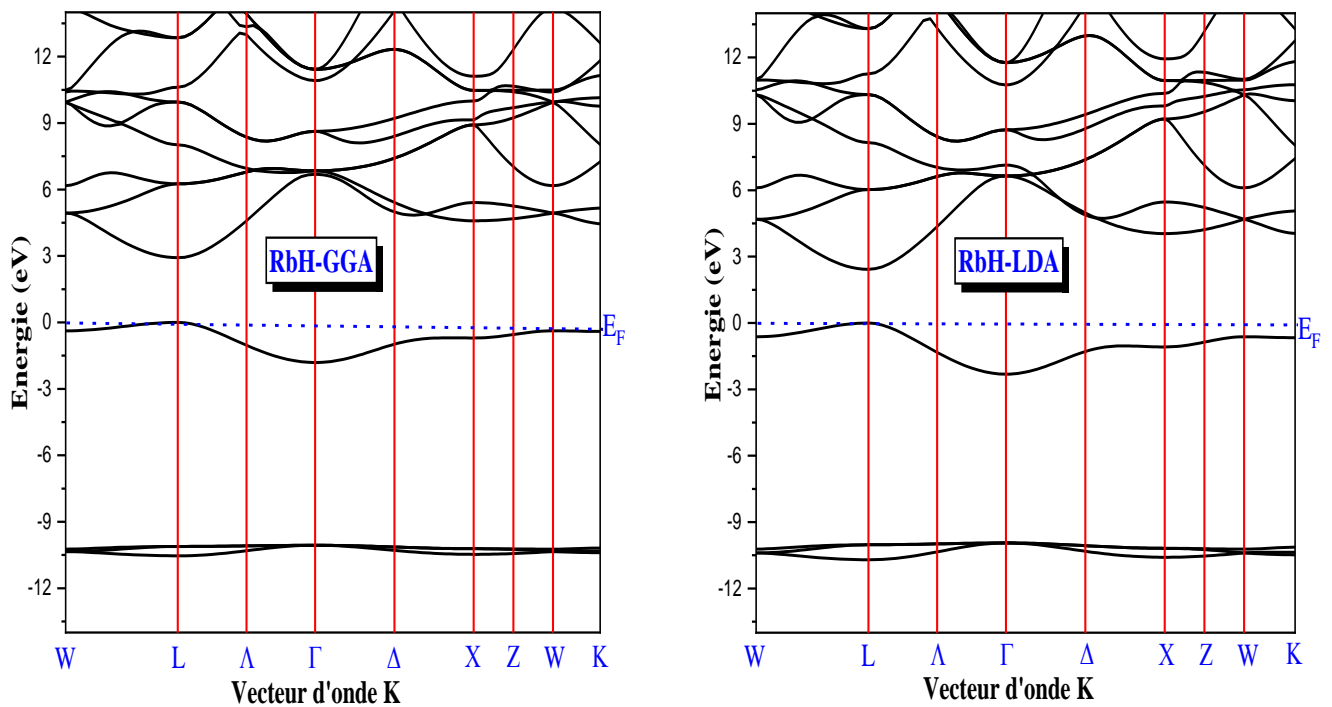


Figure-IV-4: Relation entre la position des bandes d'énergie et le niveau de Fermi.

Les bandes d'énergies des hydrures CsH, KH et RbH sont représentées dans les **Figures IV-5**.





Figures IV-5: La structure de bandes des hydrures CsH, KH et RbH dans les deux cas spin (up et down) en utilisant les approximations GGA et LDA.

Nos résultats sont illustrés dans la **Figures IV-5**.

- ❖ Pour les spin majoritaires (spin up) et les spin minoritaires (spin down) nous trouvons que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point L pour les hydrures CsH, KH et RbH dans la première Zone de Brillouin alors le matériau présente un gap direct dans les approximations GGA et LDA.

IV-5-2-Gap énergétique des hydrures CsH, KH et RbH:

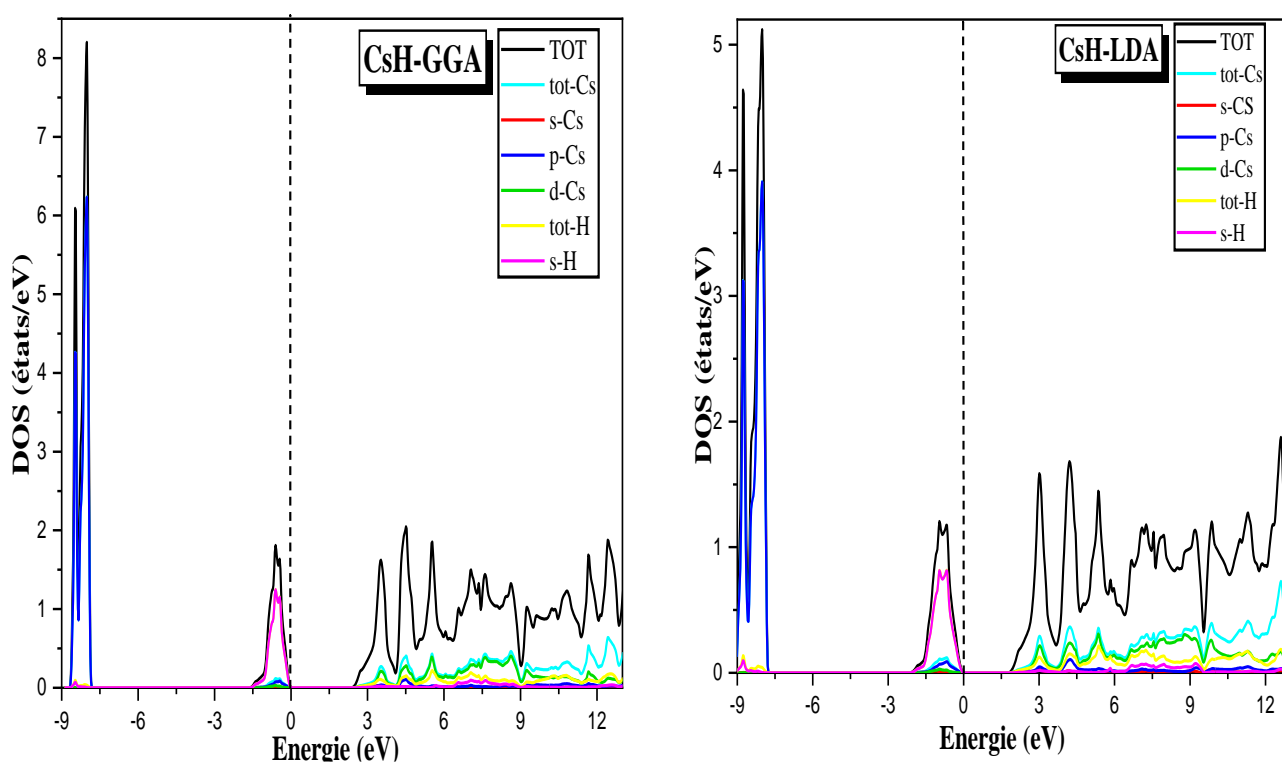
Les composés	Eg (eV)		Valeurs théoriques
	GGA	LDA	
CsH	2.38	1.77	2.45 ^[6]
KH	3.44	3.04	
RbH	2.93	2.43	3.03 ^[6]

Tableau IV-3: Valeurs des gaps énergétiques calculées par les approximations GGA et LDA pour les hydrures CsH, KH et RbH dans les deux cas spin up et spin down.

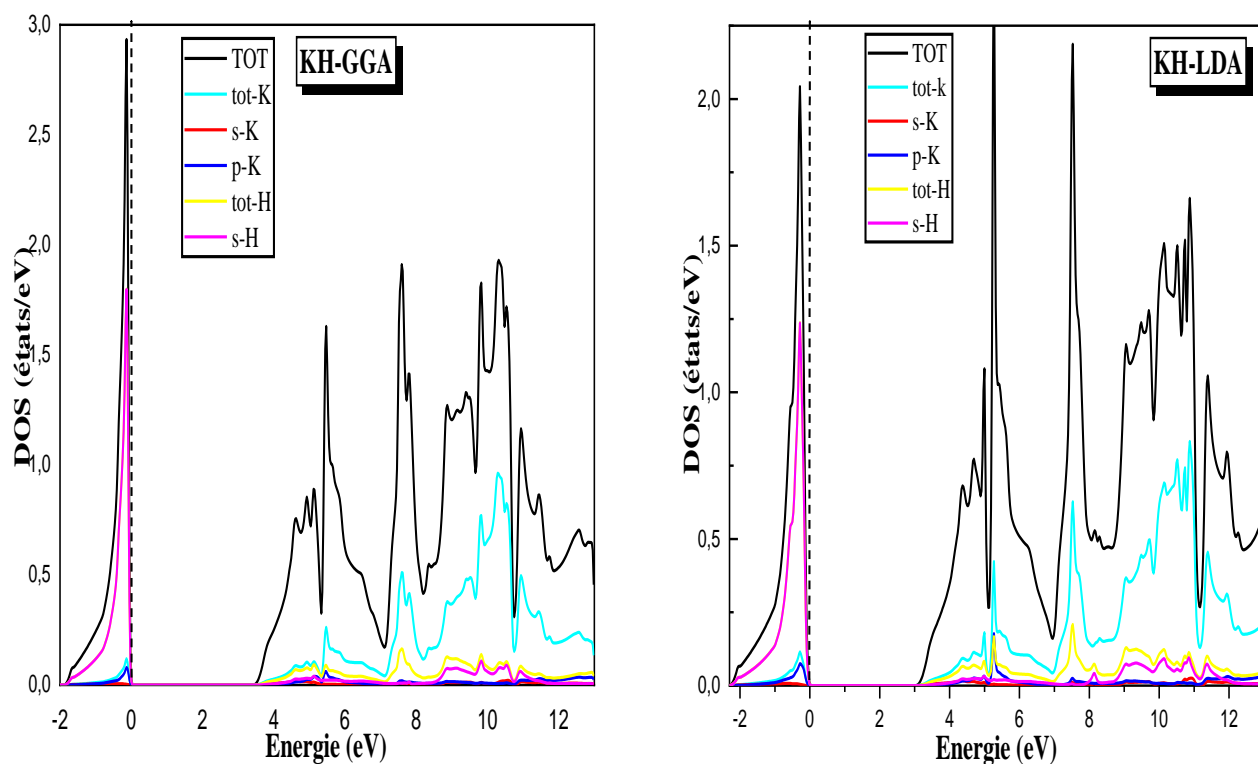
IV-5-3-La densité d'états électroniques:

La densité d'états électroniques (DOS) est une grandeur essentielle pour calculer la distribution d'énergie des électrons dans les bandes de valence et de conduction. 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 hydrides CsH, KH et RbH en utilisant les approximations GGA et LDA.

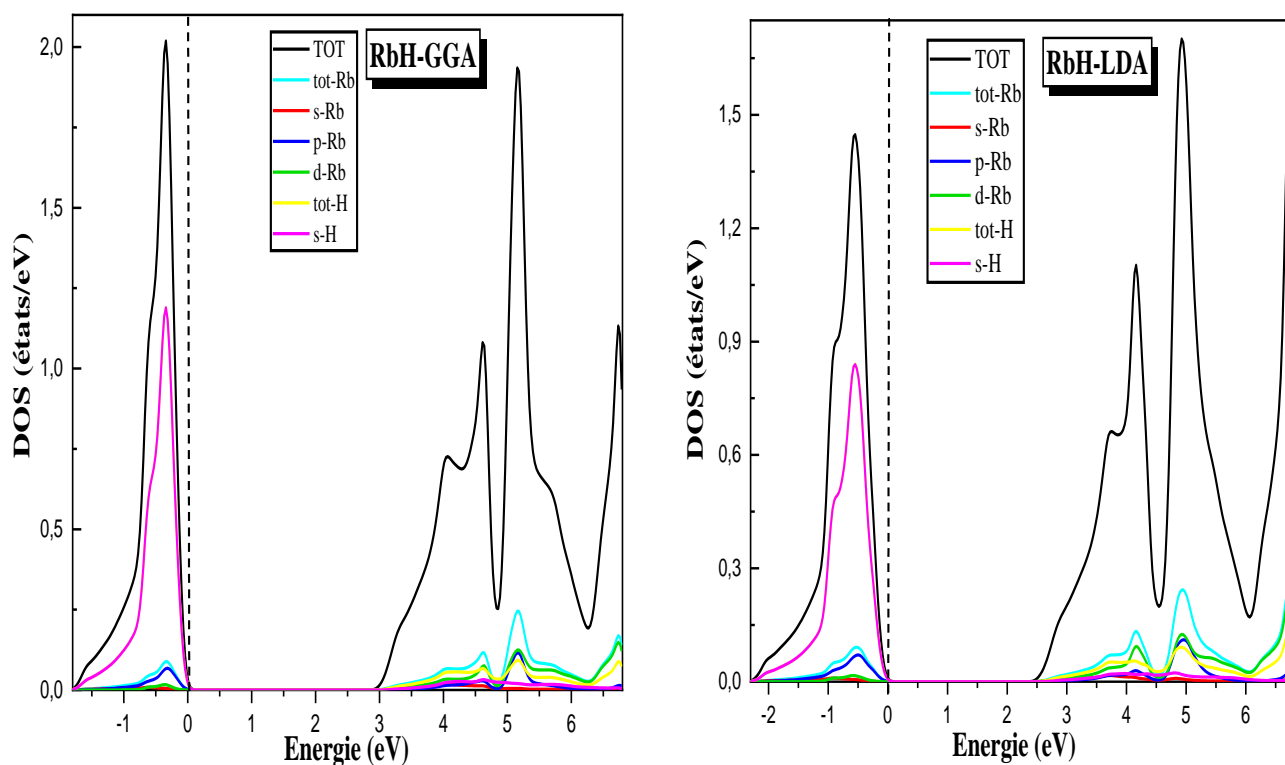
Les Figures (IV-6, IV-7, IV-8) représentent la densité d'états totale et partielle des hydrides CsH, KH et RbH.



Figures IV-6 : La densité d'états électroniques de CsH calculée par GGA et LDA.



Figures IV-7 : La densité d'états électroniques de KH calculée par GGA et LDA.



Figures IV-8 : La densité d'états électroniques de RbH calculée par GGA et LDA.

La figure IV-6 représenté la densité d'états totale et partielle de CsH calculées par les approximation GGA et LDA.

- ❖ À partir des bandes des valences nous pouvons distingues deux régions:
- ✓ première région entre (-9 eV et -9.8 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale p de Cs avec une faible contribution de l'orbitale s de H avec l'orbitale d de Cs.
- ✓ deuxième région entre (-3.7 eV et 0 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale s de H avec une faible contribution de les orbitales s,p et d de Cs.
- ❖ Nous pouvons distinguer, à partir de la bande de conduction qu'elle est dominée par la contribution de l'orbitale d de Cs et une faible contribution de l'orbitale p de Cs avec s de Cs et H.

La figure IV-7 représentée la densité d'états totale et partielle de KH calculées par les approximation GGA et LDA.

- ❖ Nous pouvons distinguer, à partir de la bande de valence qu'elle est dominée par la contribution de l'orbitale s de H avec une faible contribution de p et s de K.
- ❖ À partir des bandes des conductions nous pouvons distingues trois régions:
- ✓ première région entre (5.2 eV et 5.9 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale p de K avec une faible contribution de l'orbitale s de K et H.
- ✓ deuxième région entre (8 eV et 11.9 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale s de H avec une faible contribution de les orbitales p et s de K.
- ✓ troisième région entre (11.9 eV et 13 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale p de K avec une faible contribution de l'orbitale s de K et H.

La figure IV-8 représentée la densité d'états totale et partielle de RbH calculées par les approximation GGA et LDA.

- ❖ Nous pouvons distinguer, à partir de la bande de valence qu'elle est dominée par la contribution de l'orbitale s de H avec une faible contribution de les orbitales p,d et s de Rb.
- ❖ Nous pouvons distinguer, à partir de la bande de conduction qu'elle est dominée par la contribution de l'orbitale d de Rb avec une faible contribution de l'orbitale p de Rb avec l'orbitale s de Rb et H.

IV-6-Les propriétés magnétiques :

IV-6-1-Rappel de magnétisme :

Le ferromagnétisme se définit comme la capacité d'un matériau à s'aimanter très fortement sous l'action d'un champ magnétique extérieur. Afin de comprendre comment certains éléments chimiques ou certains alliages peuvent posséder cette faculté si particulière, il faut tout d'abord s'intéresser au magnétisme à l'échelle atomique.

Pour certains atomes, ce moment magnétique atomique est non-nul. Ainsi sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, le moment magnétique de ces atomes va s'orienter selon la direction du champ appliqué [7]. On appelle ce phénomène le paramagnétisme.

Dans l'image planétaire de l'atome, les éléments sont soumis à deux mouvements: une révolution autour du noyau auquel correspond le moment orbital et une rotation sur lui-même auquel correspond le moment de spin. Seules les couches incomplètes ont des moments résultants orbitaux (\vec{L}) ou de spin (\vec{S}) non nuls.

Les propriétés magnétique des composés résultent des interactions agissant sur les moments (\vec{L}) et (\vec{S}) associés à chaque atome magnétique. D'après la mécanique quantique, le moment magnétique total (somme des moments magnétiques orbital et de spin) s'écrit:

$$\vec{m} = \vec{m}_0 + \vec{m}_s = -\mu_B \vec{L} - 2\mu_B \vec{S} \dots\dots\dots(\text{IV-4})$$

Où μ_B est le magnétique de Bohr.

IV-6-2-Moment magnétique des hydrures CsH, KH et RbH:

La connaissance du moment magnétique de spin défini par, le nombre d'occupation total des orbitales à spin majoritaires (spin up) diminué du nombre d'occupation total des orbitales à spin minoritaires (spin down), est un facteur très important lors d'une étude des propriétés magnétiques d'un matériau et différent d'un matériau à un autre, il peut également être différent dans les éléments de même matériau. En effet, il nous informe sur le taux du champ magnétique que le matériau possède ou les éléments qu'ils le constituent. Pour cela il est primordial d'étudier le comportement des moments magnétiques des spins dans les hydrures CsH, KH et RbH, donc nous avons listés dans le **Tableau IV-4**: les valeurs des moments magnétiques totaux et partielles calculés par la méthode FP-LAPW en utilisant les approximations GGA et LDA.

Les composés	Les grandeurs	GGA	LDA
CsH	M (Interstitielle)	-0.0009	0.746
	M(Cs) ($\mu_B/atom$)	0.0003	0.095
	M(H) ($\mu_B/atom$)	0.0003	0.823
	M(TOT) ($\mu_B/atom$)	-0.0003	1.663
KH	M (Interstitielle)	0.042	0.243
	M(K) ($\mu_B/atom$)	-0.004	0.009
	M(H) ($\mu_B/atom$)	-0.051	0.218
	M(TOT) ($\mu_B/atom$)	-0.013	0.469
RbH	M (Interstitielle)	0.743	0.726
	M(Rb) ($\mu_B/atom$)	0.027	0.033
	M(H) ($\mu_B/atom$)	0.545	0.534
	M(TOT) ($\mu_B/atom$)	1.314	1.293

Tableau IV-4: Les valeurs du moment magnétique total (μ_B) et le moment magnétique partielle des atomes (Cs, k, Rb, H) calculées par les approximations GGA et LDA.

IV-7-Les propriétés élastiques :

IV-7-1-Introduction :

Les propriétés élastiques d'un solide dépendent de ces constantes élastiques, où ces constantes établissent un lien entre le comportement mécanique et dynamique d'un cristal, ainsi elles donnent des informations importantes sur la nature des forces qui opèrent dans le solide. En particulier, les constantes élastiques sont des grandeurs macroscopiques reliant dans les solides homogènes, qui fournissent des informations sur la stabilité, la rigidité et l'anisotropie des matériaux.

IV-7-2-Calcul des constantes élastiques :

En effet, toute déformation entraîne une modification des positions relatives aux atomes les uns par rapport aux autres. Dans le domaine d'élasticité, les contraintes sont reliées par la loi de Hooke qui fait intervenir les coefficients d'élasticité du matériau.

La détermination des constantes élastiques exige la connaissance de la courbure de l'énergie en fonction de la contrainte pour des déformations choisies dans la cellule unitaire; certaines de ces déformations changent le volume de la cellule unitaire mais elles maintiennent la symétrie en

système quadratique, tandis que d'autres déformations brisent cette symétrie. Nous avons considéré des contraintes qui conservent le volume de la cellule.

Les matériaux cubiques possèdent trois constants élastiques indépendants, le C_{11} , C_{12} et C_{44} ; ce système peut être exprimé comme combinaison linéaire de C_{11} et C_{12} .

Plusieurs études théoriques dans la littérature [8] ont prédit les différentes propriétés physiques, telles que les propriétés électroniques, magnétiques, et optiques prises dans des structures cristallographiques possibles de cristallisation de ces matériaux; mais tous les résultats peuvent être loin de la réalité car le matériau considéré n'est loin d'être stable dans cette structure proposée (structure métastable), par contre il existe une autre structure dans laquelle il est stable. L'étude des propriétés élastiques et mécaniques est un outil indispensable pour la vérification de la stabilité mécanique de tel matériau à telle structure, selon des critères bien définis de Born [9]. L'ensemble des résultats concernant les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} sont énumérés dans le **Tableau IV-5**:

Les composés	Les approximations	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
CsH	GGA	18.87	2.32	6.83
	LDA	34.74	1.27	4.69
KH	GGA	25.77	5.70	7.84
	LDA	39.73	6.37	10.47
RbH	GGA	24.05	4.31	8.41
	LDA	35.44	4.51	7.59

Tableau IV-5: Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} des hydrures CsH, KH et RbH par les approximations GGA et LDA.

Les conditions de stabilité mécanique traditionnelles dans les cristaux cubiques sont connues par les critères de Born et Huang. [10]. Tout d'abord, il est clair que les conditions satisfont la stabilité élastique, où le module de compressibilité B et les trois constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} sont tous positifs [11]. Nous avons montré dans cette approche que tous les composés étudiés satisfirent les critères de la stabilité mécanique selon les relations suivantes [11,12]: $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} + 2 C_{12} > 0$

Donc ces matériaux dans cette structure sont mécaniquement stables.

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] F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 30, 244 (1944).
- [5] E. Zintl and A. Harder, "Über alkalihydride," Z. Phys. Chem. Abt. 14, 265 (1931).
- [6] P. G. Sudha, A. T. Asvini, R. Rajeswara, and K. Iyakutti, "Structural, electronic and elastic properties of alkali hydrides (MH: M = Li, Na, K, Rb, Cs): Ab initio study," Comput. Mater. Sci. 84, 206 (2014).
- [7] R. A. Groot and E. al. phys. Rev. Lett. 50: 2024 (1983).
- [8] M. Gilleßen, these de doctorat sciences, de l'Université RWTH Aachen, (2009).
- [9] Wang, S. Yip, S. R. Phillpot, and D. Wolf, Phys. Rev. Lett, 71, pp. 4182-4185 (1993).
- [10] M. Born and K. Huang, " Dynamical Theory and Experiment I ", ed. Springer Verlag, Berlin, pp. 1–415(1982).
- [11] D.C. Wallace, " Thermodynamics of Crystals ", ed. (Dover Publications, INC, Wiley), Mileona. New York, pp. 1–484(1972).
- [12] J.F. Nye, Physical Properties of Crystals, Oxford University Press (1985).

Conclusion générale

❖ **Conclusion générale:**

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastiques des hydrures CsH, KH et RbH, en utilisant une méthode ab-initio dite méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k et dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans LDA et GGA pour calculer l'énergie totale.

Les principaux résultats obtenus sont:

- ★ L'investigation des propriétés structurales des hydrures CsH et RbH a montré que les résultats relatifs au paramètre du réseau concordent bien avec les données expérimentales.
- ★ Nos calculs de structures de bandes électroniques pour les hydrures CsH, KH et RbH, révèlent la présence d'un gap énergétique direct au point L pour les approximations GGA et LDA.
- ★ L'étude des propriétés structurales dans les deux approximations GGA et LDA nous a permis de conclure que les composés CsH, KH et RbH sont des composés semi-conducteur.
- ★ Nous avons également étudié les densités d'états totale et partielle (DOS) des hydrures CsH, KH et RbH, nous avons pu distinguer le type d'atome et l'orbitale qui se forment entre les différents éléments de chaque composé.
- ★ Les moments magnétiques totaux pour les hydrures CsH, KH et RbH, sont calculées avec les approximations GGA et LDA.
- ★ Les valeurs des constantes élastiques des hydrures CsH, KH et RbH calculées par les approximations GGA et LDA sont vérifiées avec les conditions de stabilité mécanique.

Résumé:

Nous avons effectué une étude théorique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastiques des hydrides CsH, KH et RbH. 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 hydrides CsH, KH et RbH 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 LDA. Le calcul a montré l'existence d'un gap énergétique direct pour les hydrides CsH, KH et RbH.

Mots clés: les propriétés électroniques, hydrides, DFT, FP-LAPW.

ملخص:

أجرينا دراسة نظرية باستخدام تقريب الأمواج المستوية المتزايدة خطياً (FP-LAPW) في إطار نظرية تابعة الكثافة (DFT) لتحديد الخصائص البنوية، الإلكترونية، المغناطيسية و المرورية لهيدريدات المعادن CsH, KH و RbH. استخدمنا تقريب الكثافة الموضع (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA) بغية حساب الخواص البنوية. النتائج المتحصل عليها عند التوازن متوافقة مع النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة. تم إجراء دراسة التركيب الإلكتروني للهيدريدات CsH, KH و RbH من خلال حساب عصابات الطاقة وكثافة الحالات الكلية والجزئية. حيث قمنا باستخدام LDA و GGA. أظهر الحساب وجود فجوة طاقة مباشرة للهيدريدات CsH, KH و RbH.

الكلمات المفتاحية: الخصائص الإلكترونية، هيدريدات، DFT ، FP-LAPW.

Abstract:

We performed a theoretical study using the Augmented Linearized Plane Wave Method (FP-LAPW) based on Density Functional Theory (DFT) to determine the structural, electronic, magnetic and elastic properties of metal hydrides CsH, KH and RbH. We used the local density approximation (LDA) and the generalized gradient approximation (GGA) for the term of the exchange and correlation potential to calculate the structural properties. The results obtained are in agreement with the available experimental and theoretical results.

The study of the electronic structure of the hydrides CsH, KH and RbH was carried out through the calculation of the electronic band structure spectra and the total and partial density of electronic state diagrams. GGA and LDA were used. The calculation showed the existence of an direct energy gap for the hydrides CsH, KH and RbH.

Keywords: The electronic properties, hydrides, DFT, FP-LAPW.