

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

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA



FACULTE DES SCIENCES DOMAINE :

Sciences de la matière

DEPARTEMENT PHYSIQUE

FILIERE : Physique

N° : Ph APP 04/2020

OPTION : Physique Appliquée

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par: Saadi Taieb

Intitulé

Contribution à l'étude de la structure cristalline et les propriétés électroniques des hydrures complexe à base d'azote.

Soutenu le/../.. devant le jury composé de:

Latelli H'mida	Université M'sila	Président
Zoulikha charifi	Université M'sila	Rapporteur
Saad-essaoud Saber	Université M'sila	Examineur

Année universitaire : 2019/2020

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

À mes parents,

À mes frères,

À mes soeurs,

À toute ma famille

Je tiens à remercier l'ensemble de tous les étudiants et étudiantes de ma promotion.

Enfin je dédie cette mémoire à mes collègues et tous ceux qui me sont chers.

REMERCIEMENT

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux LPCM, Facultés 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 **professeur CHARIFI Zoulikha** pour m'avoir dirigé au cours de ce travail.*

*Je remercie également **professeur Latelli H'mida**, vous nous faites le grand honneur d'assurer la présidence de mon jury.*

*J'exprime toute ma gratitude à **Monsieur Saad-essaoud Saber**, maître de conférences à l'université M'sila pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je tiens à présenter tous mes remerciements, ma gratitude et mon respect à **MCAGHELAB Torkia** pour les efforts déployés pour m'aider à compléter mes recherches.*

Sommaire

Dédicaces.....I
Remerciements.....II
Sommaire.....III
Introduction Générale.....1
Références.....3

Chapitre I: Généralités sur l'hydrogène et les hydrures

I.1. Introduction4
I.2. Généralité.....4
I.3. Propriétés physico-chimiques de l'hydrogène.....5
I.4. Quelques avantages d'hydrogène.....6
I.5. Stockage d'hydrogène.....6
I.6. Stockage sous forme liquide à basse pression.....7
I.7. Stockage gazeux sous basse pression.....7
I.8. Stockage gazeux sous haute pression.....7
I.9. Le stockage solide.....8
I.10. Les Hydrures.....8
I.11. Absorption.....9
I.12. Utilisation de l'hydrogène comme carburant.....10
I.13. Les divers types de piles couramment développées.....12
Références.....13

Chapitre II : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

II.1. Introduction.....	14
II.2. Equation de Schrödinger	14
II.3. L'approximation de Born Oppenheimer.....	17
II.4. L'approximation de Hartree.....	17
II.5. L'approximation de Hartree –Fock.....	18
II.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	19
II.6.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn	20
II.6.2. Les équations de Kohn-Sham.....	21
II.6.3. Le cycle auto-cohérent.....	23
II.7. Différents types de fonctionnelles.....	25
II.7.1. L'approximation de la densité locale (LDA).....	25
II.7.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	26
II.7.3. Approximation modifiée Becke-Johnson (mBJ).....	26
Références.....	29

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

III.1. Introduction.....	30
III.2. La Méthode des ondes planes augmentées (APW).....	30
III.3. La Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	33
III.3.1. Les rôles des énergies de linéarisation E_l	34
III.3.2. Détermination des fonctions de base.....	34
III.4. Quelques avantages de la méthode FP-LAPW par rapport à la méthode APW.....	35

III.5. Amélioration de la méthode FP-LAPW	35
III.5.1. Les fenêtres d'énergie multiple	36
III.5.2. Méthode LAPW+LO	37
III.5.3. Méthode APW + 1 o	37
III.6. Code de calculs Wien2k.....	38
Références.....	41

Chapitre IV : Résultats et discussion

VI-1. Introduction.....	42
VI -2. Détails de calcul.....	42
IV.3. La structure cristalline des composés XNH₂(X=Li, Na)	43
VI -4. Propriétés Structurales.....	45
IV -5. Propriétés électroniques.....	49
IV -5-1. Structure de bandes.....	50
IV.5.2. Densité d'états électroniques du XNH₂(X=Li, Na)	58
Reference.....	64
Conclusion générale.....	65
Liste des Tableaux.....	66
Liste des figures.....	67
Résumé.....	68

Introduction générale

Introduction :

Les ressources limitées de combustibles fossiles et les incidences sur l'environnement de leur utilisation, exigeant de s'orienter vers les énergies renouvelables dans le proche avenir, stimulent la recherche de nouvelles technologies respectant l'environnement et ouvrent la voie au développement de systèmes de stockage de l'électricité plus efficaces. Actuellement, les sources d'hydrogène comme vecteur énergétique renouvelable et écologique est l'une des solutions envisagées pour l'avenir énergétique. L'utilisation de l'hydrogène comme vecteur propre d'énergie attire beaucoup d'attention de la part de la communauté du développement et de la recherche scientifique. En raison de la facilité de sa production et de son efficacité énergétique élevée, ce carburant a été identifié en tant que bon candidat pour l'industrie de l'énergie du futur.

Le stockage d'hydrogène à l'état solide est un des objectifs les plus recherchés pour des applications technologiques modernes. Beaucoup de travaux de recherche sont menés par les scientifiques et les industriels pour trouver les matériaux adéquats pour l'absorption et la désorption de l'hydrogène. Il existe quatre méthodes de stockage Hydrogène

⇒ Stockage sous forme liquide à basse pression

⇒ Stockage gazeux sous basse pression

⇒ Stockage gazeux sous haute pression

⇒ stockage solide

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) développée par Hohenberg-Kohn [1] et Kohn-Sham [2]. Ces méthodes sont adaptées aux différents types de problèmes rencontrés et permettent d'explorer et de modéliser avec précisions plusieurs propriétés physico-chimiques de la matière [3].

Dans le présent travail, nous nous intéressons à l'étude des propriétés structurales, et électroniques des hydrures des métaux XNH_2 ($X = Li, Na$). Pour cela nous avons effectué

nos calculs à l'aide du code Wien2k [4], basée sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la DFT. Pour faciliter la lecture de ce manuscrit nous l'avons présenté comme suit :

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

Dans le deuxième chapitre nous présenterons le formalisme de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) utilisée dans cette étude, ainsi qu'une description de l'algorithme du code de calcul Wien2k. Le troisième chapitre est consacré à la présentation des généralités sur l'hydrogène et les métaux alcalino-terreux. Le quatrième chapitre résume nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec d'autres travaux expérimentaux et théoriques disponibles dans la littérature. Enfin, une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus.

Références :

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

Chapitre I

Généralités sur l'hydrogène et les hydrures

I.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.

I.2. Généralité

L'hydrogène a été identifié comme une substance distincte par Henry Cavendish en 1776, mais il doit son nom à Antoine Lavoisier. L'hydrogène est l'élément le plus abondant de l'univers. Il est présent à 75% en masse et 90% en nombre d'atomes. Relativement à son abondance, l'hydrogène est par contre très rare dans l'atmosphère terrestre, soit environ 1 ppm en volume. Sous conditions normales, l'hydrogène est composé à 75% de la forme ortho et 25% de la forme para. Ces formes sont définies selon l'orientation relative du spin des protons de la molécule. 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].

I.3. Propriétés physico-chimiques de l'hydrogène

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

Désignation	Caractéristiques
Nom, symbole, numéro	Hydrogène, H, 1
Série chimiques	Non-métaux
Groupe, période, bloc	1S ¹
Masse volumique	0.08988 g/l (gaz, pression atmosphérique et 25 °C) 0.0708 g/ml (liquide, -253 °C) 0.0706 g/ml (solide, -262 °C)
Masse atomique	0.00007 u 1.0079 ±
Rayon atomique	0.259Å
Configuration électronique	1s ¹
Température de solidification	14K
Densité gazeuse à 20.3K	1.34kg/m ³
Electronégativité	2.1
Température d'ébullition	20.3 K

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

I.4. Quelques avantages d'hydrogène

⇒ Dihydrogène est un combustible "propre". Lors de son utilisation, il n'entraîne que le rejet de vapeur d'eau, évitant ainsi toute production de gaz carbonés comme le monoxyde de carbone (CO) ou encore le dioxyde de carbone (CO₂)

⇒ Les rendements du dihydrogène sont presque trois fois supérieurs à celui de l'essence. En effet, 1 Kg de dihydrogène permet de produire autant d'énergie que 2,75 Kg d'essence

⇒ Il est facile à transporter et il se trouve en très grande quantité sur terre combiné à d'autres éléments comme l'eau.

⇒ L'Hydrogène est une énergie inépuisable : c'est l'élément le plus présent dans l'univers. Malgré que l'on ne trouve que très peu de dihydrogène (H₂) sur terre, il est possible de le produire à partir d'autres sources comme l'eau, les hydrocarbures et autres matières organiques puisque l'hydrogène est présent dans de nombreux composés.

I.5. Stockage d'hydrogène

Le stockage d'hydrogène est certainement un verrou technique et scientifique pour le développement de la technologie de l'hydrogène [4]. 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. Or, 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.

I.6. Stockage sous forme liquide à basse pression

C'est le moins coûteux et le plus abouti des procédés (par kWh) pour stocker de grosses quantités de dihydrogène. Les réservoirs actuels conditionnent le dihydrogène à - 253 °C sous 10 bars. Pour les applications transport, des réservoirs ont été mis au point, permettant le stockage de 12 kg de H₂ pour les petits réservoirs des voitures (l'hydrogène liquide possède une masse volumique de 70,973 kg/m³).

I.7. Stockage gazeux sous basse pression

Lorsqu'il n'est pas nécessaire de réduire le volume de stockage (comme dans une maison disposant d'un vaste sous-sol), on peut envisager celui-ci sous forme gazeuse à une pression relativement basse (75 bars). Dans ce cas, la réserve de dihydrogène est régulièrement reconstituée par un dispositif de production in situ (électrolyse) alimenté par une source d'énergie renouvelable. Ce moyen de stockage est peu coûteux et parfaitement maîtrisé

I.8. Stockage gazeux sous haute pression

Afin d'atteindre une densité d'énergie satisfaisante tout en évitant les inconvénients liés aux très basses températures nécessaires au stockage à l'état liquide, on cherche à développer le stockage à l'état gazeux sous haute pression (700 bars). A cette pression l'hydrogène possède une masse volumique de 42 kg/m³, soit un gain d'un facteur 500 environ par rapport à sa densité à pression et température ambiantes. A ce niveau de compression, 4.6 litres de dihydrogène comprimé sont encore nécessaires pour produire autant d'énergie qu'avec 1 litre d'essence).

I.9. Le stockage solide

Les recherches s'orientent actuellement vers une méthode de stockage plus efficace par rapport aux méthodes précédentes : le stockage de l'hydrogène sous forme solide, c'est-à-dire conservé au sein d'un autre matériau. Certains matériaux ont en effet pour propriété d'adsorber (fixer en surface) ou d'absorber (fixer en profondeur) l'hydrogène de façon réversible, par changement des conditions de température ou de pression. Il s'agit de métaux appelé hydrures. Le stockage sous cette forme présente plusieurs avantages. D'une part, les hydrures métalliques permettent de stocker l'hydrogène avec de bonnes propriétés en termes de sécurité (basse pression), de rendement énergétique (pas de

compression et température proche de l'ambiante) et de fiabilité (pas de système mécanique).

I.10. Les Hydrures

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

L'hydrogène est un élément électronégatif. Leibowitz et Gibbs [5,6] ont classé les hydrures en trois grandes familles selon les liaisons formées (Figure I.4).

Ces hydrures sont :

-Les hydrures ioniques où la différence d'électronégativité est très importante. Les hydrures des éléments alcalins ou alcalino-terreux forment cette famille

-Les hydrures métalliques pour les éléments des groupes de trois à dix, ainsi que pour les lanthanides et les actinides.

-Les hydrures covalents pour les éléments des groupes de onze à quatorze pour lesquels la différence d'électronégativité est faible.

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

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

I. 11 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

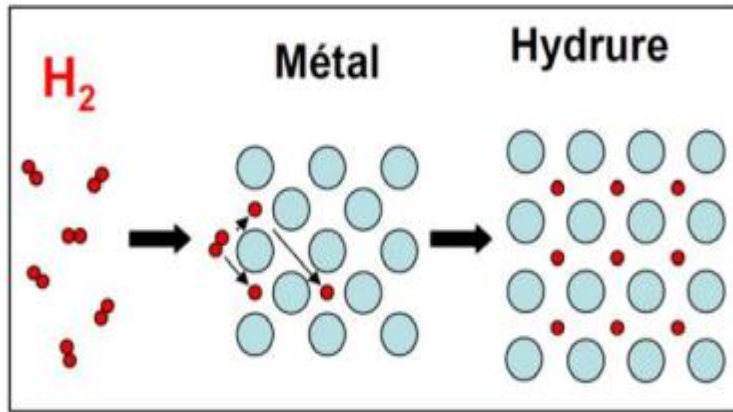


Figure I.2 : Hydrure métallique

I. 12 Utilisation de l'hydrogène comme carburant

La pile à combustible : Le principe de fonctionnement d'une pile à combustible est extrêmement simple.

Il s'agit d'une combustion électrochimique contrôlée d'hydrogène et d'oxygène avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur selon la réaction globale.

Où nous avons l'équation d'interaction dans l'anode et la cathode à l'anode, avec un catalyseur au nickel, ou au platine-palladium, on a



À la cathode, avec un catalyseur à l'oxyde de nickel, à argent ou au platine-or, on a



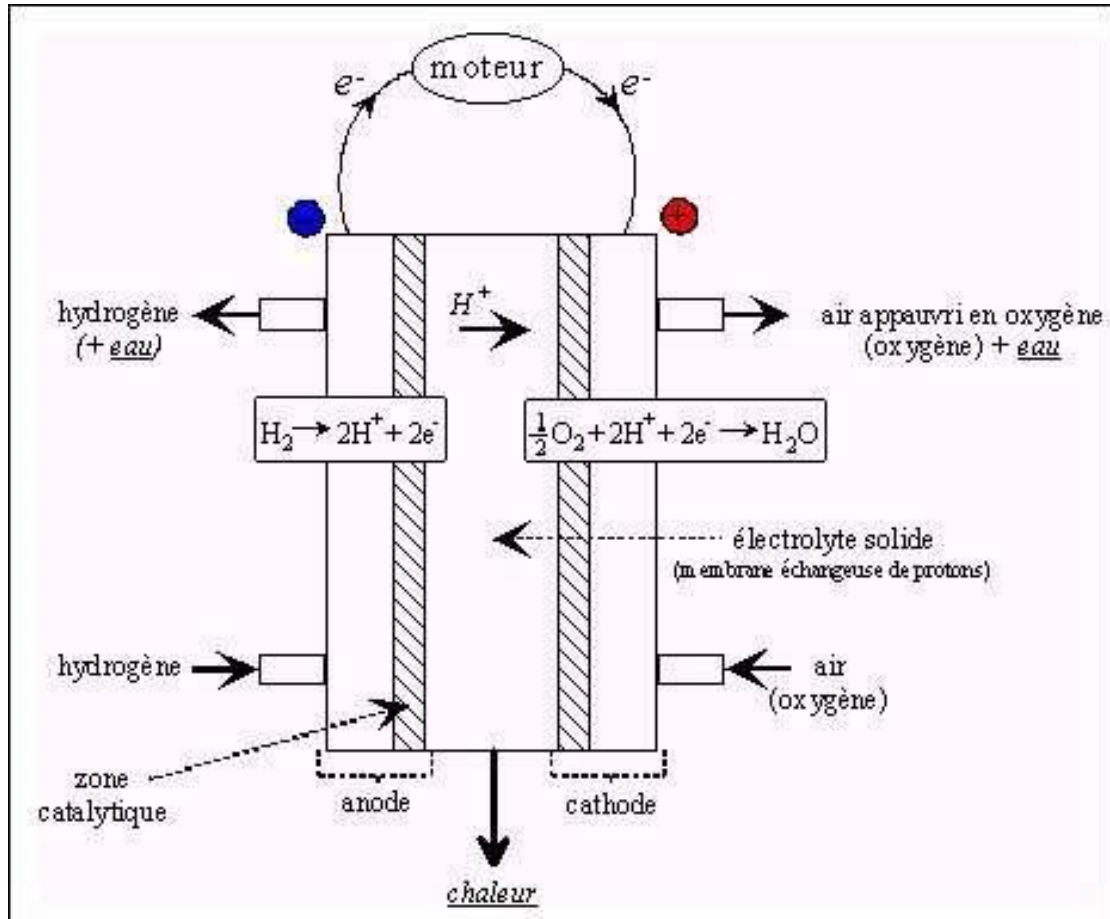


Figure I-3. Schéma de principe d'une pile à combustible PEMFC

I. 13 Les divers types de piles couramment développées

Le Tableau ci-dessous détaille les divers types de piles couramment développées.

Type de pile	Electrolyte	T (°C)	Domaine d'utilisation
Alcaline (AFC)	Potasse (liquide)	80	Espace, transport Gamme: 1-100 kW
Acide polymère (PEMFC et DMFC)	Polymère (solide)	80	Portable, transports, stationnaire Gamme : 1 W-1 MW
Acide phosphorique (PAFC)	Acide phosphorique (liquide)	200	Stationnaire, transports Gamme : 200 kW-10 MW
Carbonate fondu (MCFC)	Sels fondus (liquide)	650	Stationnaire Gamme : 500 kW-10 MW
Oxyde solide (SOFC)	Céramique (solide)	1000 à 700	Stationnaire, transports Gamme : 1 kW-10 MW

Tableau I-2 : Les différents types de piles à combustible

Le rendement brut moyen d'une pile PEMFC est de l'ordre de 50% à 2.5 bars et 80 °C (basé sur le pouvoir calorifique inférieur de l'hydrogène) [Ahluwalia,2005].

Références :

- [1] Livret Hydrogène 2013. www.cea.fr/multimedia/Documents/publications/livretsthematiques/livretHydrogene2013-web.pdf.
- [2] L. Mohammedi, Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des hydrures métalliques TiFe-H : Restitution totale et partielle de l'hydrogène, thèse, Université Ouargla, (2015).
- [3] C. L. Petrache, Phases et nouveaux composés à base de magnésium pour le stockage de l'hydrogène, thèse, Bordeaux 1, (2008).
- [4] K. Ross, Hydrogen storage: The major technological barrier to the development of hydrogen fuel cell cars, *Vacuum* 80 (2006) 1084–1089.
- [5] G. G. Libowitz, *the Solid-State Chemistry of Binary Metal Hydrides*, Ed. W.A. Benjamin, Inc, New-York (1965).
- [6] T. R. P. Gibb Jr., *Primary Solid Hydrides*, *Progress in Inorg. Chem*, Ed. Interscience Publishers, Inc, New-York (1965).
- [7] Ahluwalia R., Wang X., Rousseau A., Fuel Economy of Hydrogen Fuel Cell Vehicles, *J. Power Sources*, 152, 233-244, 2005

Chapitre II
La Théorie de la Fonctionnelle
De la Densité (DFT)

II.1. Introduction :

La Théorie de la fonctionnelle de la densité (**Density Functional Theory, DFT**) [1] est une méthode de calcul de la structure électronique dans laquelle la densité électronique $\rho(\vec{r})$ occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à N corps $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock. Elle trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi à la fin des années 1920 mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de Hohenberg et Kohn [1] d'une part et Kohn et Sham [2] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. Il s'agit d'une théorie exacte dans son principe qui permet de calculer toutes les propriétés de l'état fondamental de l'énergie. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables, la densité est seulement fonction des trois variables, ce qui réduit considérablement le temps de calculs et permet d'étudier des systèmes de grandes tailles hors de portée des autres méthodes basées sur la fonction d'onde.

Nous allons exposer brièvement les fondements de la **DFT**. Nous détaillerons ensuite les différents niveaux d'approximations qui interviennent dans sa mise en œuvre pratique. Enfin nous présenterons brièvement son implémentation dans un code Wien2K en insistant sur les paramètres contrôlant la précision des résultats.

II.2. Equation de Schrödinger :

La description quantique non relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation établie par Erwin Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte (équation à plusieurs corps) qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce problème à plusieurs corps en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger suivante [3] :

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

Chapitre II : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Avec :

La fonction d'onde $\psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t)$ est une fonction de toutes les coordonnées nucléaires et électroniques et du temps ;

H_T : représente l'opérateur hamiltonien total à plusieurs corps ;

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

De manière à simplifier la notation, la coordonnée de spin n'a pas été introduite. Néanmoins, il convient de noter que la fonction d'onde $\psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t)$ dépend aussi des degrés de liberté des spins électroniques.

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

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

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

Dans cette équation, l'opérateur hamiltonien total, H_T , associé à un système possédant plusieurs particules en interaction (N noyaux + M électrons) est la somme de l'opérateur énergie cinétique total, T_T , et de l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes, V_T

$$H_T = T_T + V_T \quad (\text{II.3})$$

L'opérateur hamiltonien non-relativiste total (i.e. traitement non-relativiste de l'énergie cinétique), peut ainsi s'exprimer plus précisément selon l'équation :

$$H_T = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{n-e} \quad (\text{II.4})$$

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

L'énergie cinétique des électrons de mass m_e :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} \quad (\text{II.5})$$

L'énergie cinétique des noyaux de mass M_n :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} \quad (\text{II.6})$$

Interaction coulombienne répulsive électron-électron :

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{\left| \vec{r}_i - \vec{r}_j \right|} \quad (\text{II.7})$$

Interaction coulombienne répulsive noyau-noyau :

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

Interaction coulombienne attractive noyau-électron :

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{\left| \vec{R}_i - \vec{r}_j \right|} \quad (\text{II.9})$$

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

$$\left[\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi = E\psi \quad (\text{II.10})$$

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

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

II.3. L'approximation de Born Oppenheimer :

Suivant Born et Oppenheimer on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est supérieure à la masse des électrons Alors les électrons se déplacent donc plus rapidement que les noyaux atomiques On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux T_n et l'énergie potentielle noyaux V_{n-n} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies [4].

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

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{n-e} \quad (\text{II-11})$$

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II-12})$$

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

$$H_e \psi = E_e \psi \quad (\text{II-13})$$

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

II.4. L'approximation de Hartree :

En 1928, Hartree[6] 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 crée par les noyaux et les autres électrons du

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

$$\psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II-14})$$

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-15})$$

Avec :

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

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

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

L'approximation de Hartree-Fock [7] remplace le système à N électrons par N système a un seul électron qui se déplace dans un potentiel crée par les noyaux (supposées fixes) et les autres électrons, Elle est basée sur l'approximation orbitalaire 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 électronique peut être pris en compte en introduisant une fonction de spin qui peut être développée sur la base de deux fonctions caractérisées par le nombre quantique m_s allant $\pm 1/2$. Le produit d'une orbitale et d'une fonction de spin constitue un spin orbital. 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 [8].

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \psi_2(\vec{r}_N) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II-16})$$

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

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_X(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E\psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-17})$$

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

$$V_X \psi(r) = -\sum_{i \neq j} \int dr' \frac{\psi_j^*(r') \psi_i^*(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j(r) \quad (\text{II-18})$$

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

II.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Comme son nom l'indique c'est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree [10] et Hartree-Fock [11]. En fait l'idée d'utiliser la densité électronique trouve son origine dans les travaux de Thomas et Fermi qui ont tentés 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 [12]. Cependant la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme

d'échange-corrélation Dirac [13] a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

II.6.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

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

II.6.1-a. Premier théorème :

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

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

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-19})$$

II.6.1-b. Deuxième théorème :

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

$$\left[\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right]_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (\text{II} - 20)$$

ρ_0 : la densité de l'état fondamental. La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}$$

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

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

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

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

II.6.2. Les équations de Kohn-Sham :

La théorie de Kohn-Sham [14] est basée sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la densité de l'état fondamental d'un système de N particules en interaction par un système auxiliaire constitué de particules indépendantes. Le système réel constitué d'électrons en interaction est remplacé par un ensemble de particules fictives et indépendantes évoluant dans un potentiel effectif. Toutes les interactions à N corps étant contenues dans une fonctionnelle d'échange et de corrélation dépendant de la densité électronique donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II-21})$$

Ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})]$. Par conséquent la fonctionnelle d'énergie $E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-22})$$

Où

T_0 Est l'énergie cinétique du système sans interaction

V_H Désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons).

V_{XC} Le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation.

V_{ext} Inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_H(\rho(\vec{r})) + V_{xc}(\rho(\vec{r})) + V_{ext}(\rho(\vec{r})) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-23})$$

Où le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-24})$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre de manière auto-cohérente l'ensemble des équations (II-22), appelés équations de Kohn-Sham. La somme des trois termes $V_H + V_{xc} + V_{ext}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que de r . Cette méthode est formellement exacte mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité nécessite l'introduction de certaines approximations.

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{II-25})$$

Alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-26})$$

II.6.3. Le cycle auto-cohérent :

L'équation (II-26) doit être résolue d'une façon itérative dans une procédure de cycle auto-cohérent illustré par l'organigramme de la **Figure (II-1)**. La procédure débute par la définition d'une densité de départ ρ_{in} (Généralement construite à partir d'une su-

Chapitre II : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

perposition de densités atomiques $\rho_{in} = \rho_{cristal} = \sum_{at} \rho_{at}$) Pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - E_i S) C_i = 0 \quad (\text{II-27})$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement. Ensuite la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire. Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II-28})$$

i : représente la i^{eme} itération .

α : paramètre de mélange .

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

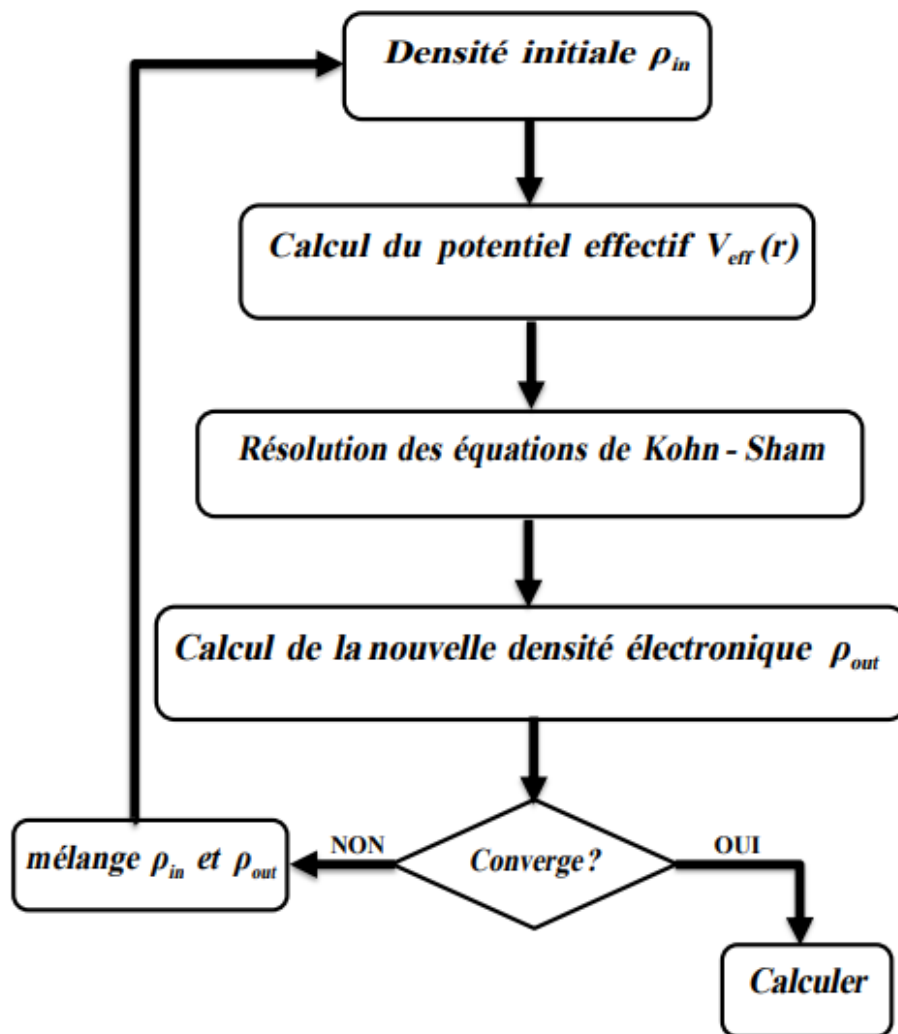


Figure (II-1) : Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.

II.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.

II.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 r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point 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_i . 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 :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II-29})$$

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 :

$$V_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{II-30})$$

Enfin, le terme $E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ de la relation (II-29) peut être approximé par une somme de deux contributions.

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

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_C^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-31})$$

Où :

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

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

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

$$\varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II-32})$$

II.7.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA generalized Gradient Approximation) est une amélioration possible de l'approximation LDA, consiste à rendre la fonctionnelle E_{XC} dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient [16]. Grâce à cette modification, la fonctionnelle E_{XC} rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

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

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II-33})$$

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

II.7.3. Approximation modifiée Becke-Johnson (mBJ) :

Une nouvelle version du potentiel d'échange proposée pour la première fois par Becke et Johnson (2006) [17], a été récemment publiée par **Tran** et **Blaha**. C'est le fonctionnel **mBJ** (modifié **Becke Johnson**) (dit aussi le potentiel TB : **Tran-Blaha**) qui a été implémenté dans la dernière version du code ab-initio **Wien2k**.

Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs les plus souvent utilisés tel que LDA [14] et GGA [11]. Messieurs **Tran** et **Blaha**

proposent dans leur article publié le 3 Juin 2009 dans le journal Physical Review Letters, une version modifiée de la fonctionnelle de **Becke** et **Johnson** [17], sous la forme :

$$V_{X\sigma}^{mBJ}(r) = cV_{X\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II-34})$$

Avec :

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

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

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

[Becke (1989)] qui a été proposé pour minimiser le potentiel coulombien. L'indice σ est la notation de spin.

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

$$b_{\sigma}(r) = \left(\frac{X_{\sigma}^3(r) e^{-x_{\sigma}(r)}}{8\pi \rho_{\sigma}(r)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II-35})$$

Le potentiel de Becke-Roussel proposé ici est à peu près équivalent au potentiel de Slater utilisé dans **Beck** et **Johnson** [17]. 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 [17]. Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne $\frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)}$

La forme proposée pour c est la suivante :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cellule}} \int_{cellule} \frac{|\nabla \rho(r^*)|}{\rho(r^*)} d^3 r^* \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II-36})$$

α et β Sont deux paramètres libres.

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

$\alpha = -0.012$ Sans dimension.

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

Références :

- [1] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. B864 .136 (1964).
- [2] W. Kohn et L.J. Sham, Phys. Rev. A1133. 140 (1965).
- [3] C. Kittel. 5e édition Dunod. (1996).
- [4] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87. 457 (1927).
- [5] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by step introduction (Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, K. U. Leuven, Belgium) ISBN 90-807215-1-4, (2002)
- [6] D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [7] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930), 62, 795 (1930).
- [8] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [9] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, “Solid State physics”, Saunders College (1976).
- [10] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. 89, 111, 42624 (1928).
- [11] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [12] L. H. Thomas, Proc.cam. Phil. Soc. 26,376 (1930).
- [13] P. M. A. Dirac, Proc. Roy. Soc (Londres), (1929).
- [14] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A1133-A1138. 140 (1965).
- [15] P. A. M. Dirac, “Note on exchange phenomena in the Thomas -Fermi atom” Proc.
- [16] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [17] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. chem. Phys.124. 221101 (2006).

Chapitre III

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

III.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 Khon-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.

III.2. La Méthode des ondes planes augmentées (APW) :

En 1937, **Slater** a développé la méthode APW (Augmented Plane Wave) [4]. Dans laquelle il a introduit l'approximation muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. Cette approximation suppose que l'espace cristallin est divisée en deux régions illustrées sur la **Figure (III-1)**

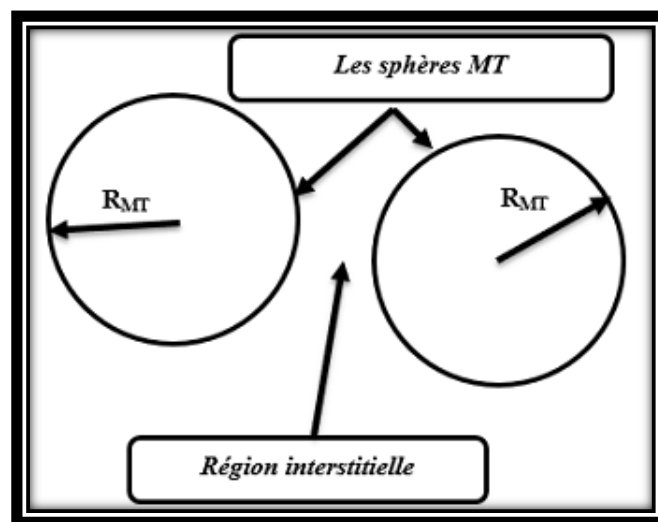


Figure (III-1) : Représentation de la partition de l'espace suivant l'approximation Muffin-Tin.

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

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

⇨ La deuxième est la région entre les atomes, où le potentiel est considéré presque constant.

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

⇨ à l'intérieure de la sphère de rayon R_{MT} , on a une base constituée par une combinaison linéaire des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques.

⇨ Des ondes planes dans la région interstitielle.

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

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

Où :

R_{MT} : Le rayon de la sphère.

Ω : Le volume de la cellule unitaire.

A_{lm}, C_G : Les coefficients de développement.

Y_{lm} : sont les harmoniques sphériques.

$U_l(r)$ Est la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale donnée par :

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

Avec :

$V(r)$: représente le potentiel Muffin-Tin, c'est la composante sphérique du potentiel dans la sphère.

E_l : est l'énergie de linéarisation.

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

Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [5] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

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

Et U_1, U_2 : sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 respectivement.

Dans cette méthode, Slater a utilisé l'approximation muffin-tin pour la description du potentiel cristallin. Il a présenté les fonctions de base selon un choix particulier lié au potentiel Muffin-Tin en montrant que :

⇨ Les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.

⇨ Les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique.

L'approximation est très bonne pour les matériaux dont la structure est cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Cependant, pour assurer la continuité aux limites des sphères dans la méthode APW les A_{lm} ont été définis en termes des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

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

Avec :

j_l : La fonction de Bessel.

R_{MT} : est le rayon de la sphère.

Donc les A_{lm} sont déterminés par les coefficients des ondes planes C_G et les paramètres de l'énergie E_l , sachant que ces derniers sont variationnels dans la méthode APW. Les fonctions individuelles qui sont représentées par l'indice G et qui consistent en des ondes planes dans la région interstitielle et en fonctions radiales dans les sphères sont appelées ondes planes augmentées (APW).

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction radiale du fait que les coefficients A_{lm} contiennent le terme $U_l(R)$ au dénominateur. Il est possible de trouver des valeurs de l'énergie E_l à la surface de la sphère MT pour lesquelles la fonction

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

$U_l(R)$ s'annule, à ce moment les fonctions radiales et les ondes planes seront découplées. C'est le problème de l'asymptote.

Le manque de la liberté variationnelle dû à la fixation de E_l conduit à ce que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation.

Ainsi et afin de surmonter ces problèmes plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW notamment celles proposées par Koelling [7] et Andersen [8]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $U_l^*(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode **FP-LAPW**.

III.3. La Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

La méthode **FP-LAPW** fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. Cette méthode est une amélioration de la méthode APW développée par Andersen [5] koelling et Arbman [7].

Dans la méthode **FP-LAPW** les fonctions de base à l'intérieure de la sphère sont des combinaisons linéaires de fonctions radiales $U_l Y_{lm}$ et leurs dérivées $U_l^* Y_{lm}$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies exactement comme dans la méthode **APW** avec E_l fixe et la fonction U_l^* doit satisfaire la condition suivante [9]:

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

Les fonctions radiales U_l^* et U_l assurent la continuité avec les ondes planes à la surface de la sphère MT. Les fonctions d'ondes ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode **FP-LAPW** [10], ainsi nous avons :

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

Où :

β_{lm} sont les coefficients de la dérivée de fonction par rapport à l'énergie, tel que la A_{lm} pour les fonctions U_l . Comme dans la méthode **APW**, les fonctions **FP-LAPW** sont des

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

ondes planes uniquement dans la zone interstitielle et les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l comme suit [11] :

$$U_l(E, r) = U_l(E, r) + (E - E_l)^* U_l(r) + O(E - E_l)^2 \quad (\text{III-7})$$

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

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

III.3.1. 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 [12].

La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $U_l(r)Y_{lm}^*(r)$ 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 [13].

III.3.2. Détermination des fonctions de base :

La méthode **FP-LAPW** utilise comme base des fonctions radiales à l'intérieur des sphères MT et leurs dérivées avec un paramètre d'énergie E_l et des ondes planes dans la

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

région interstitielle. La construction des fonctions de base de cette méthode se fait en deux étapes essentielles :

1- La détermination des fonctions radiales $U_l(r)$ et $U_l^*(r)$.

Il y a deux types de fonctions radiales, les fonctions radiales non relativistes et les fonctions radiales relativistes.

2- La détermination des coefficients A_{lm} et β_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination des moments angulaires l_{\max} et pour la représentation du coefficient G_{\max} des ondes planes dans la sphère MT pour un rayon R_{MT} tels que : $R_{MT} \cdot G_{\max} = l_{\max}$ ce qui est réalisé en pratique [14].

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

- ✓ Les énergies des bandes au point k sont obtenues avec une seule diagonalisation dans la méthode **LAPW**, alors que dans la méthode **APW** il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- ✓ Dans la méthode **FP-LAPW** le problème d'asymptote ne se pose pas, suite à l'introduction de la dérivée de la fonction radiale par rapport à l'énergie qui garantit le non découplage des ondes planes avec les fonctions radiales.
- ✓ Les fonctions de base de **FP-LAPW** ont une grande flexibilité à l'intérieur des sphères, ce qui présente une conséquence de la liberté variationnelle que celle de la méthode **APW**.

III.5. Amélioration de la méthode FP-LAPW :

Le but de la méthode **FP-LAPW** est d'obtenir des énergies de bandes précises au voisinage des énergies de linéarisation U_l [5]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies U_l au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de U_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : Par exemple les matériaux avec des orbitales $4f$ [12, 13] et les éléments des métaux de transition [15,16]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

- L'usage des fenêtres d'énergie multiple.
- L'utilisation d'un développement en orbitales locales.

III.5.1. 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 (III-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 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 [17].

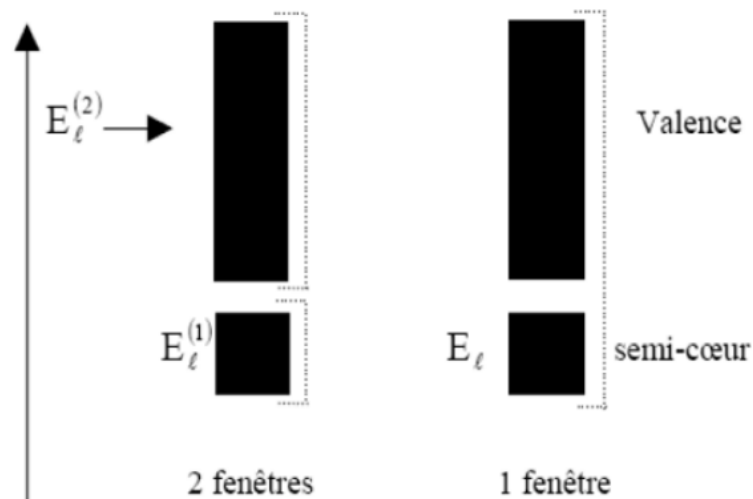


Figure (III-2) : Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.

III.5.2. 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 [18] 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 des de ces fonctions :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r \succ R_{MT} \\ \left[A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l^*(r, E_l) + C_{lm} U_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r \prec R_{MT} \end{cases} \quad (\text{III-8})$$

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 un l et un m donnés et 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.

III.5.3. 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 $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéari-

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

sation 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 :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \succ R_{MT} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \prec R_{MT} \end{cases} \quad (\text{III-9})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r \succ R_{MT} \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm}^* U_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r \prec R_{MT} \end{cases} \quad (\text{III-10})$$

Pour trouver des résultats précis l'ensemble de la base (**APW + lo**) 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.

III.6. Code de calculs Wien2k :

Le code **Wien2ka** a été développé à l'institut de Chimie des Matériaux à l'université Technique de Vienne (Autriche) par Blaha et ses collaborateurs [19]. Il a été distribué pour la première fois en 1990. Des versions du code WIEN original ont été développées (WIEN93, WIEN95, WIEN97 et WIEN2k).

Le code **Wien2k** est constitué de différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du **Wien2k** sont illustrés dans le diagramme suivant la Figure (III-3).

NN : est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins qui aide à déterminer la valeur du rayon atomique de la sphère.

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

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 pour la densité.

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

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

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

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

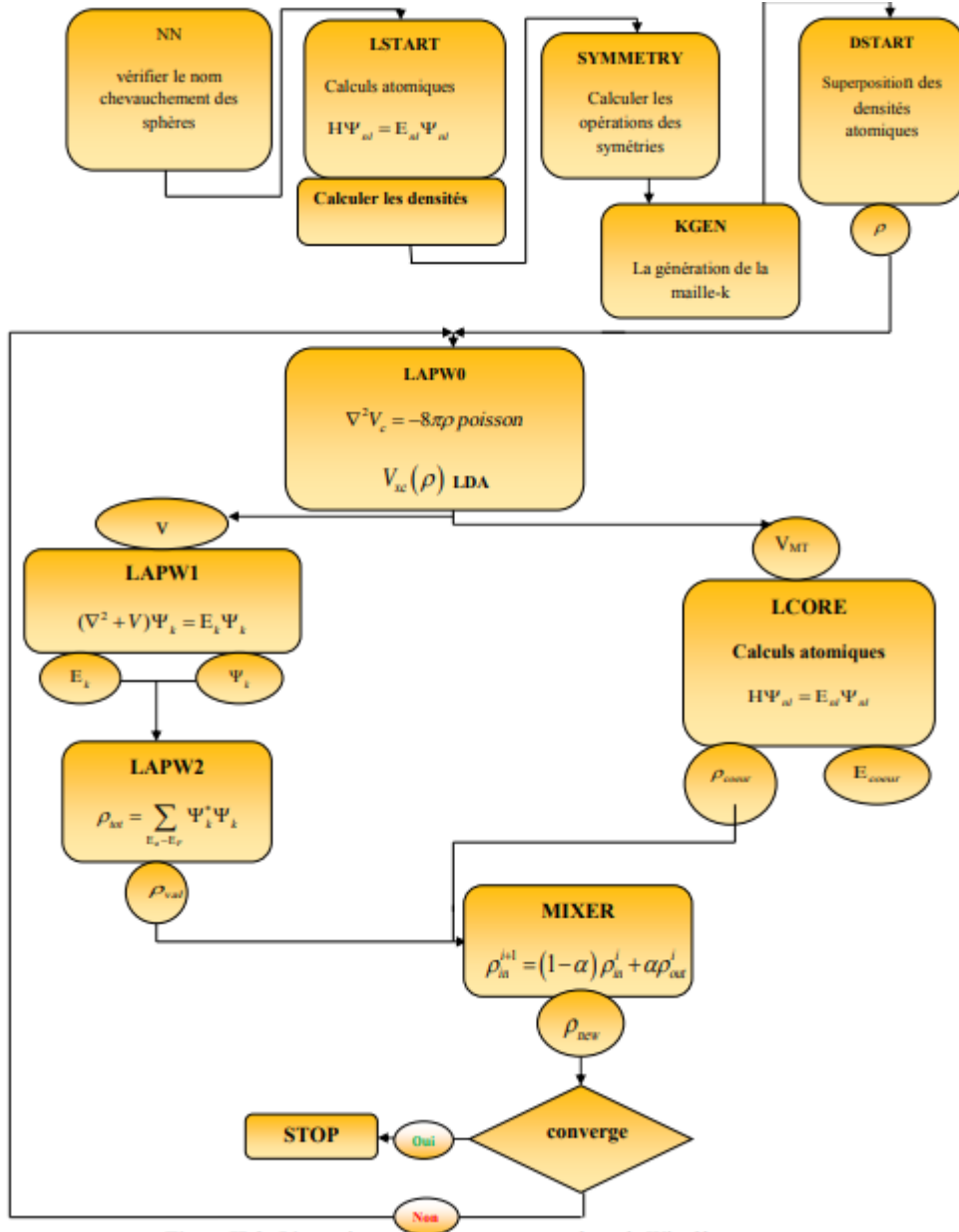


Figure (III-3) : L'organigramme des programmes du code Wien2k.

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

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] J. Slater, Adv. Quantum. Chem, vol. 1, p. 35, (1964).
- [7] D. D. Koelling and G.O. Ahrman, J. Phys.F5, 2041(1975).
- [8] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 2041(1975).
- [9] M. B. Kanoun, First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semi- conductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN: Mn and GaN: Mn systems, Thèse, Université de Tlemcen, (2004).
- [10] J.M. Thijssen, Delft University of Technology, Computational Physics, Cambridge University press (1999).
- [11] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by step introduction (Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, K. U. Leuven, Belgium), ISBN 90- 807215-1-4. (2002).
- [12] D.J. Singh, Phys.Rev. B44, 7451(1991).
- [13] S. Goedecker, K. Marschke, Phys. Rev.B42, 8858 (1990).
- [14] C. SIFI. Thèse Doctorat, Université d'Annaba (2010).
- [15] D.J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [16] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34, 694 (1984).
- [17] T. Takeda, J. Phys. F 9, 815 (1979).
- [18] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [19] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).

Chapitre IV

Résultats et discussion

VI-1. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre une application de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) inclus dans le code WIEN2K afin d'explorer les propriétés structurales telles que le paramètre du réseau, le module de compressibilité de XNH_2 ($X=Li, Na$) dans les phases tétragonale et orthorhombique, en suite nous étudions leurs propriétés électroniques à savoir structures de bandes et densité d'états totales et partielles. L'ensemble de ces études est basé sur la LDA, GGA, EV-GGA et mBJ associés à la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT).

La configuration électronique de chaque élément est :

[Li]: $1S^2 2S^1$

[Na]: $1S^2 2S^2 2P^6 2S^1$

[N]: $1S^2 2S^2 2P^3$

[H] : $1S^1$

VI -2. Détails de calcul :

La première étape dans ce calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres d'entré. La densité de charge et le potentiel ont été développés sur les harmoniques sphériques multiplient par les fonctions radiales autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-Tin et en ondes planes dans la région interstitielle $G_{max}= 12$.

Pour chaque calcul, nous précisons les paramètres importants suivantes :

- ❖ Les rayons des sphères Muffin-Tin (**RMT**), donnés en unités atomiques (rayon de Bohr) ou en Angstrom (Å).
- ❖ Le paramètre de coupure $RK_{max} = RMT_{min} \times K_{max}=8.5$, avec **RMT_{min}** est le rayon moyen des sphères Muffin-Tin et **K_{max}** la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres. Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres d'énergie, les fonctions d'onde dans la région interstitielle ont été augmentées dans les ondes planes avec une coupure $RK_{max} = RMT_{min} \times K_{max}=8.5$.
- ❖ Le nombre de points k considéré dans la zone de Brillouin : Nous avons choisi **k=800** points.

Les paramètres utilisés sont donnés dans le Tableau (III.1). Sachant que la convergence de l'énergie totale par maille du cristal dépend du nombre de point K em-

ployés dans le calcul, l'échantillonnage de la Zone de Brillouin a été fait avec soin en utilisant la technique des points spéciaux de **Monkhorst et Pack** [1,2].

Composés	Approximation	$R_{mt} * K_{max}$	K_{points}	$R_{MT}(Li)$	$R_{MT}(N)$	$R_{MT}(H_2)$	$R_{MT}(N_a)$
LiNH ₂	GGA	8.5	800	1.8	1.26	0.68	-
	LDA	8.5	800	1.79	1.24	0.67	-
NaNH ₂	GGA	8.5	800	-	1.28	0.69	2.38
	LDA	8.5	800	-	1.24	0.67	2.31

Tableau (IV-1) : Les valeurs des RMT, K points et $R_{mt} * K_{max}$ des composés XNH₂(X=Li, Na)

IV.3. La structure cristalline des composés XNH₂(X=Li, Na)

Les composés LiNH₂ et NaNH₂ se cristallisent dans la structure tétragonale et orthorhombique, avec le groupe d'espace I4 et Fddd respectivement.

La représentation schématique de cette structure est comme suivie :

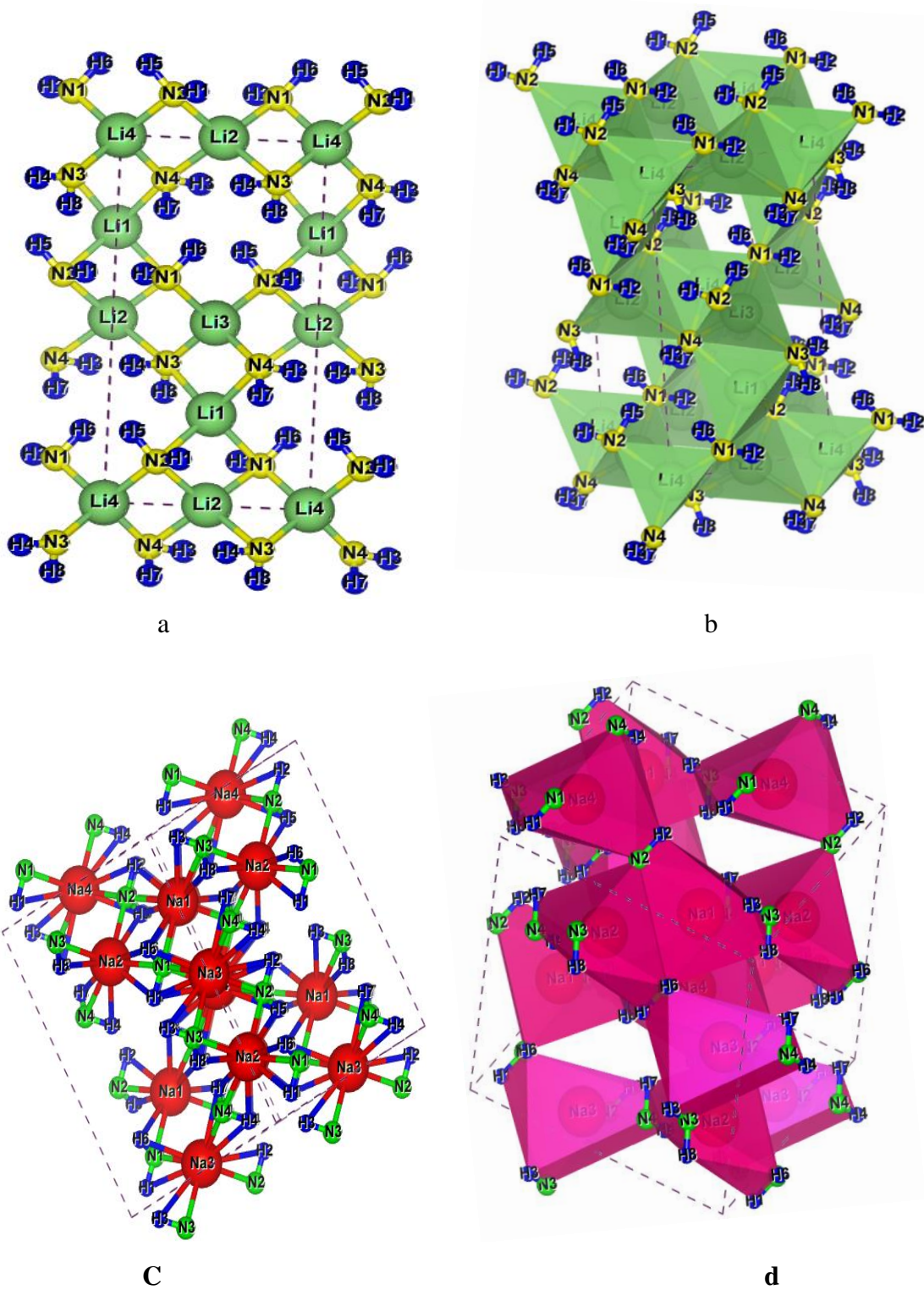


Figure (IV-1) : La structure cristalline du LiNH_2 (a, b) et NaNH_2 (c, d).

VI -4. Propriétés Structurales :

Pour optimiser les propriétés structurales des composés XNH_2 ($\text{X}=\text{Li}, \text{Na}$), (à savoir le paramètre du réseau, le module de compressibilité \mathbf{B} (Bulk modules) et sa dérivée \mathbf{B}' par rapport à la pression), On a effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du réseau pour " a ", " c/a " et " b/a " au voisinage du paramètre expérimental a_0 de la maille primitive, puis on a ajusté les valeurs obtenues par l'équation d'état de **Murnaghan** [3] qui est donnée par l'expression suivante :

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

Où : \mathbf{E} est l'énergie totale, \mathbf{E}_0 est l'énergie à l'équilibre, \mathbf{V} est le volume de la maille, \mathbf{V}_0 est le volume de la maille élémentaire à l'équilibre, \mathbf{B} et \mathbf{B}' sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression. Le module de compressibilité est évalué au minimum de la courbe $\mathbf{E}(\mathbf{V})$ par la relation suivante :

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

La dérivée du module de compressibilité \mathbf{B}' est donnée par la relation qui suit :

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

Le but de ces propriétés structurales est de déterminer les paramètres de structure du matériau à savoir les paramètres de maille a , les valeurs de c/a et b/a , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' pour XNH_2 ($\text{X}=\text{Li}, \text{Na}$). Les paramètres de mailles a et c sont donnés par le minimum des courbes obtenues de la variation de l'énergie totale de XNH_2 ($\text{X}=\text{Li}, \text{Na}$). La variation de l'énergie des composés est en fonction du volume calculés par la LDA, et la GGA sont représentées sur les Figures (IV-2 et IV-3) :

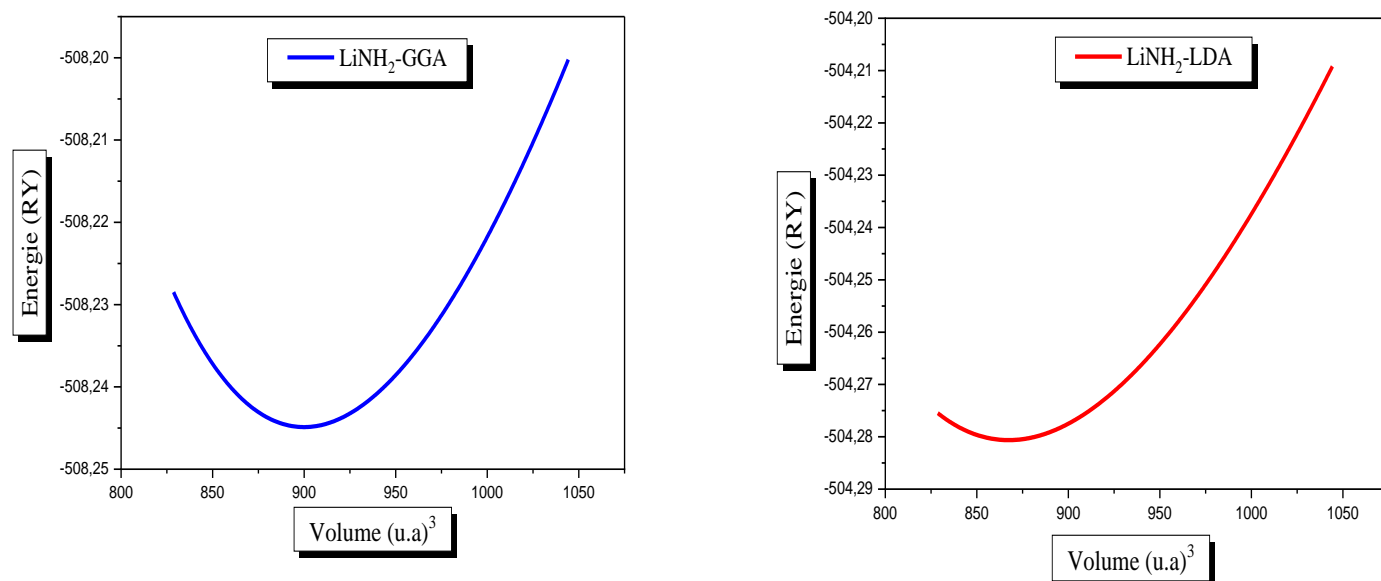


Figure (IV-2) : La variation de l'énergie en fonction du volume du composé LiNH₂ calculée par GGA et LDA

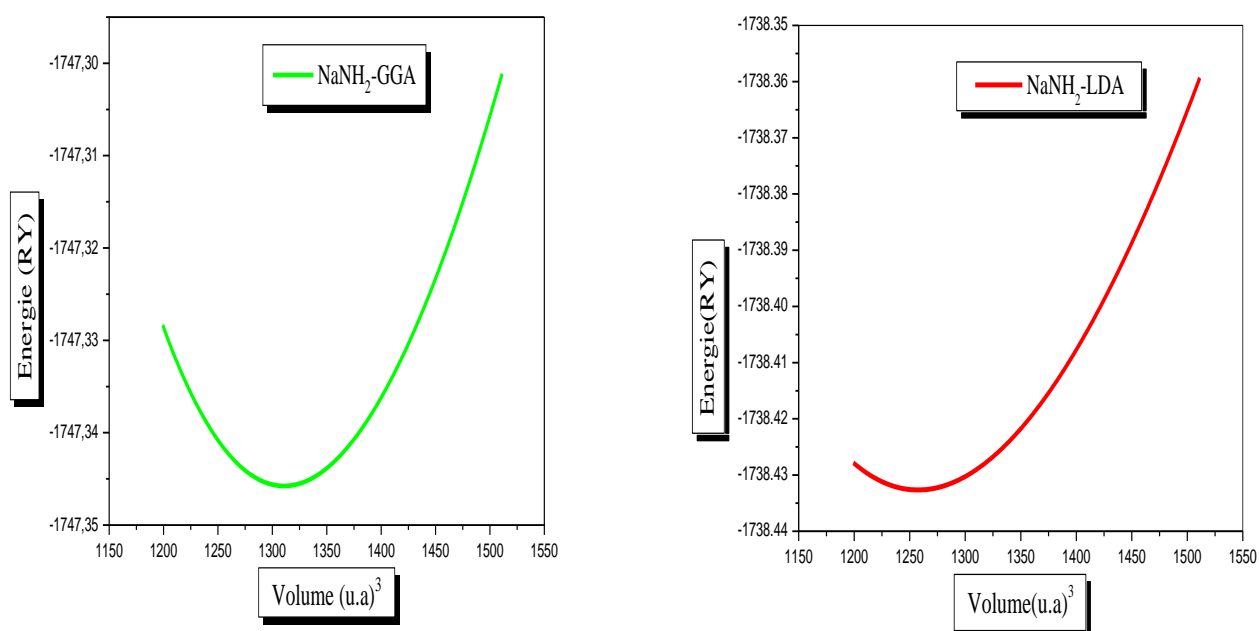


Figure (IV-3) : La variation de l'énergie en fonction du volume du composé NaNH₂ calculée par GGA et LDA.

Composés	Paramètres	GGA	LDA	Théoriques	Erreur relative %	
					GGA	LDA
LiNH₂	a (A°)	5.083	5.022	5.034 ^[4]	1	-0.23
	c (A°)	10.317	10.29	10.255 ^[4]	0.60	0.35
	c/a	2.029	2.049	2.04 ^[4]		
	B(GPa)	60.140	80.62	-		
	B'	2.707	4.453	-		
	$E_{min}(Ry)$	-508.223	-	-		
NaNH₂	a (A°)	8.453	8.337	8,073 ^[6]	4.70	3.27
	b (A°)	8.967	8.677	8,964 ^[6]	0.03	-3.20
	c (A°)	10.311	10.31	10,453 ^[6]	-1.35	-1.32
	b/a	1.060	1.040	-		
	c/a	1.219	1.237	-		
	B(GPa)	49.382	50.42	-		
	B'	2.0226	1.940	-		
	$E_{min}(Ry)$	-1747.345	-	-		

Tableau (IV-2) : Les paramètres structuraux des composés XNH_2 ($X = Li, Na$) Calculées par Les approximations GGA et LDA.

Dans le Tableau (IV-2) nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que la constante du réseau et le rapport c/a , et b/a , le module de compressibilité et de sa première dérivée et l'énergie totale minimale en utilisant les approximations GGA et LDA.

Nous avons également reporté dans le tableau les valeurs que nous avons faites dans les calculs et nous les avons comparées avec les valeurs théoriques calculées par la même méthode pour une comparaison facile. Pour le composé LiNH_2 , nous avons constaté que la LDA donne de bons résultats pour les paramètres de maille. En effet, les valeurs des paramètres de maille obtenues avec la GGA sont supérieures de 1 % par rapport aux valeurs théoriques, alors que les valeurs obtenues avec la LDA sont inférieures de 0.23 % par rapport aux valeurs théoriques notez que nous avons trouvé une valeur identique pour le rapport c/a pour les approximations LDA et GGA. En conclusion, les résultats obtenus concordent avec les mesures théoriques. Pour le composé NaNH_2 , nous avons trouvé que la LDA donne de bons résultats pour les paramètres du réseau, les valeurs des paramètres du réseau ont été obtenues en utilisant GGA est 4,70% plus élevé que les valeurs théoriques, tandis qu'avec la LDA nous avons trouvé que ces valeurs sont 0,83% plus élevé que les valeurs théoriques mais meilleures que ceux trouvés par GGA.

Il existe deux types de liaison dans les composés de type XNH_2 ($X = \text{Li}, \text{Na}$), une liaison Li-H_2 et une autre N-H_2 . Nos calculs de la longueur de la liaison dans le tableau suivant :

Les composés XNH ₂	Nos calculs		Valeurs théoriques [4,5]		Les approximations
	X-H ₂	N-H ₂	X-H ₂	N-H ₂	
LiNH₂	2.217	1.029	2.191	0.986	GGA
	2.057	1.017	2.077	0.942	LDA
NaNH₂	2.479	1.048	2.44	1.049	GGA
	2.479	1.025	2.49	1.028	LDA

Tableau (IV-3) : Les calculs et les valeurs théoriques de la longueur de la liaison dans XNH₂(X=Li, Na)

IV -5. Propriétés électroniques :

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

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

tion d'une partie du nuage électronique vers l'espace entre deux atomes est caractéristique d'une liaison covalente (les deux atomes concernés « mettent en commun » leurs électrons de valence respectifs). Au contraire, une répartition sphérique des électrons autour de chaque atome indique que la liaison est purement ionique.

IV -5-1. Structure de bandes :

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

Les bandes d'énergie donnent des énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour les 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. La première région de Brillouin de la structure orthorhombique et tétragonale est illustrée dans les Figures (IV-3, IV-4) respectivement.

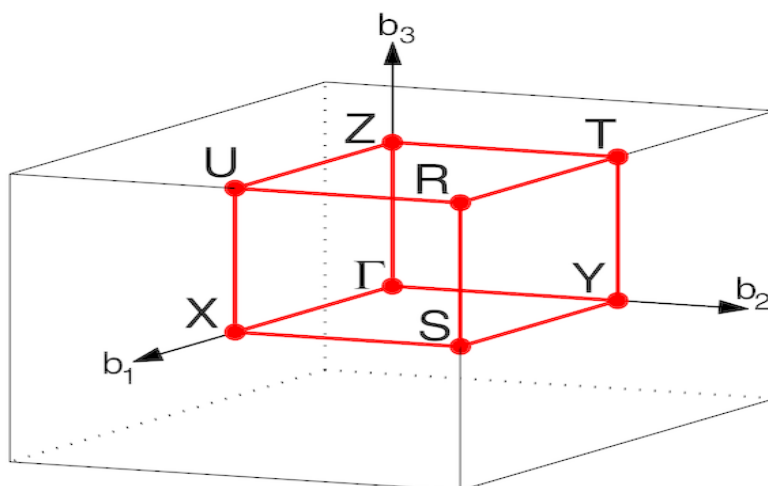


Figure (IV-4) : Première zone de Brillouin pour le réseau orthorhombique simple et les points-k de haute symétrie.

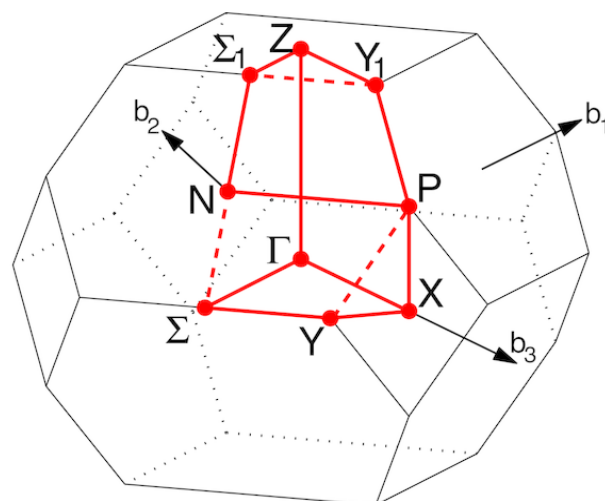


Figure (IV-5) : Première zone de Brillouin pour le réseau tétragonale simple et les points-k de haute symétrie.

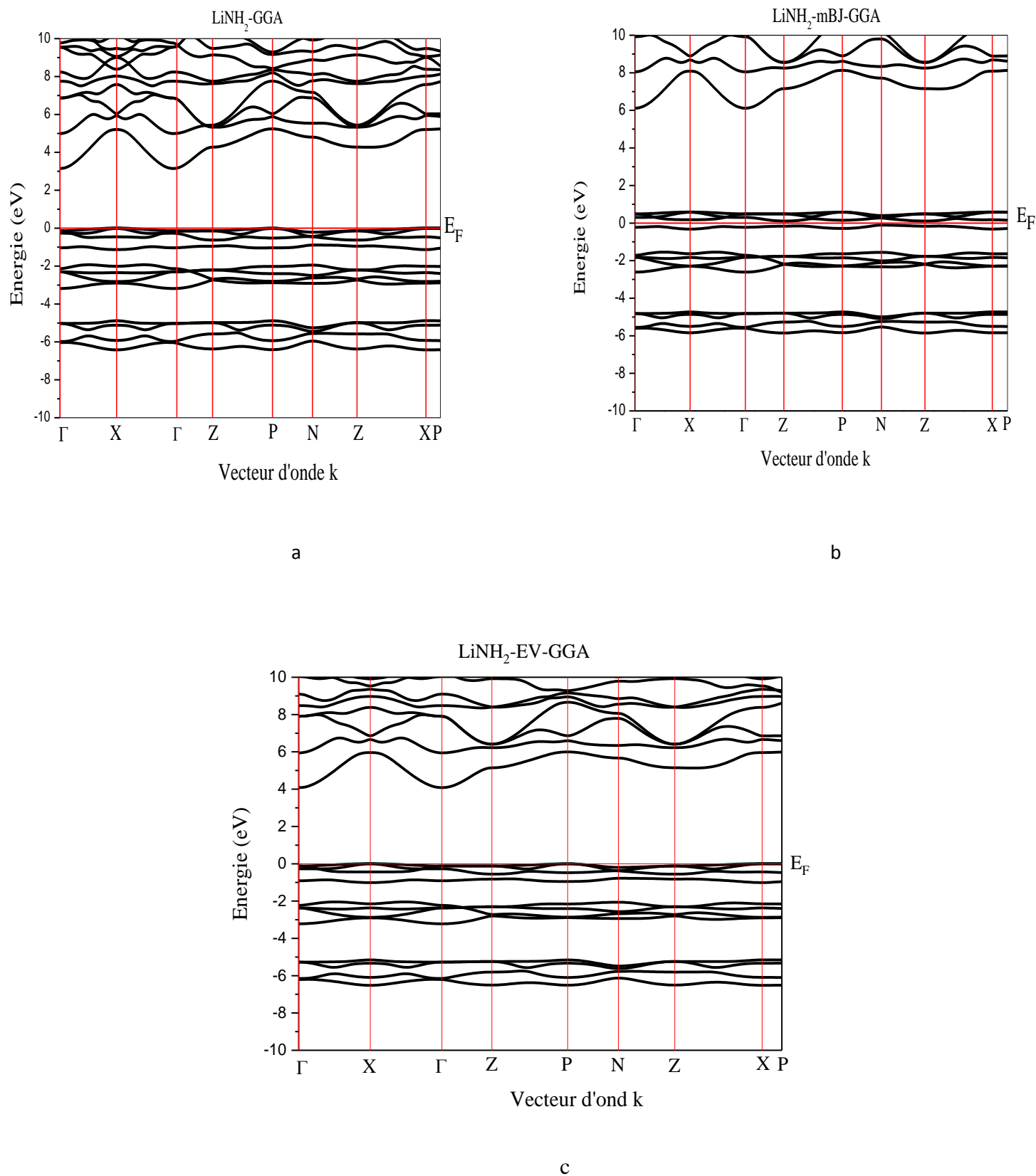


Figure (IV-6) : La structure de bandes de LiNH_2 en utilisant a) GGA, b) mBJ-GGA c) EV-GGA.

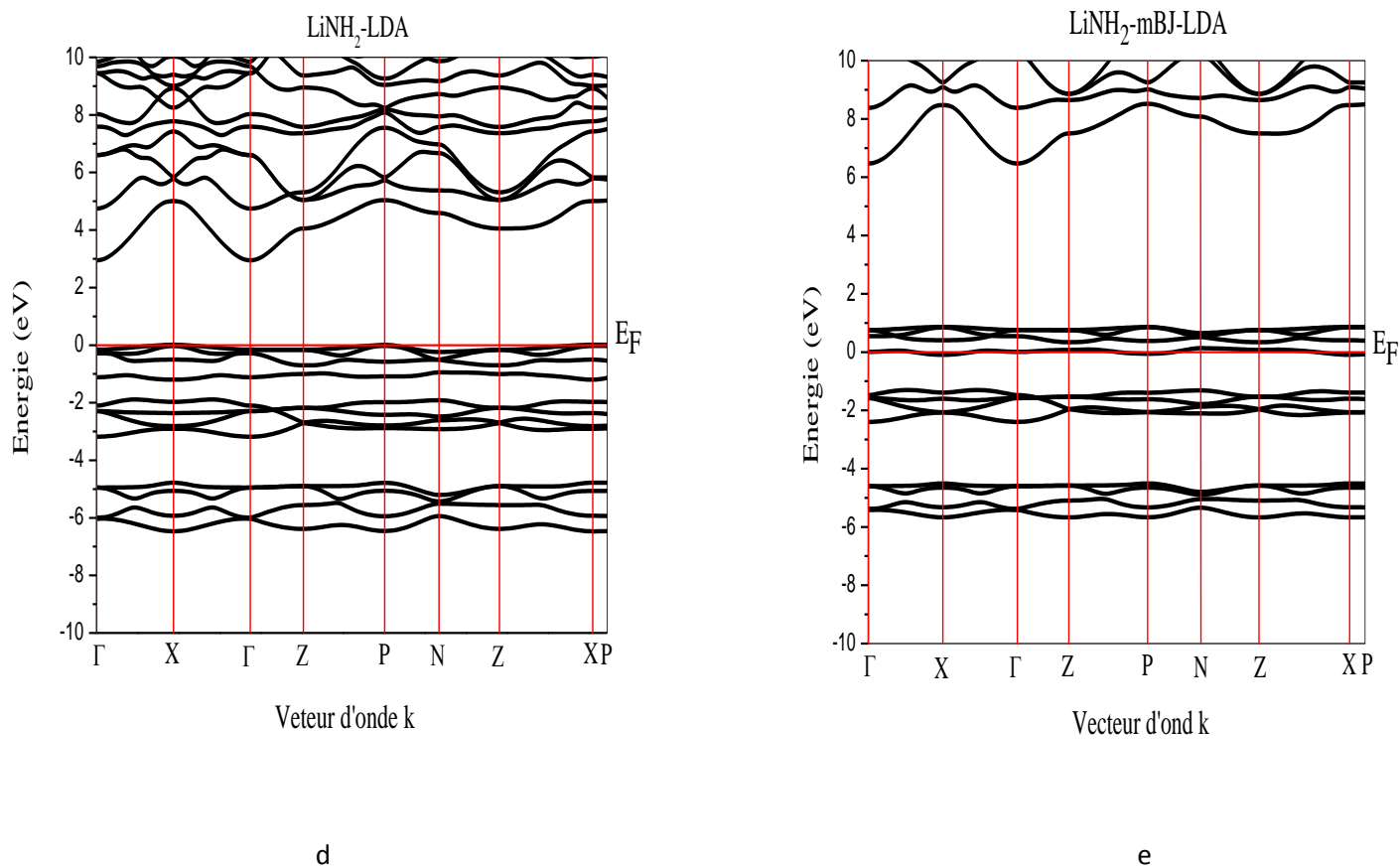
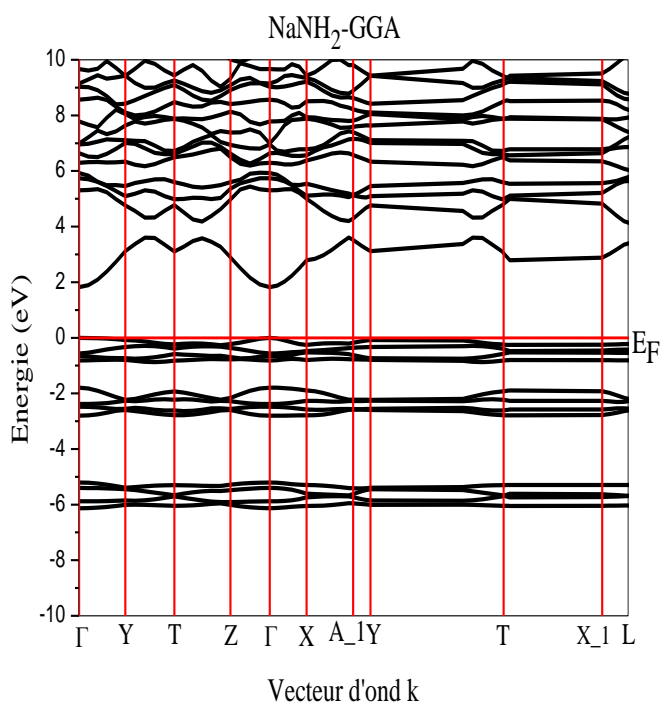
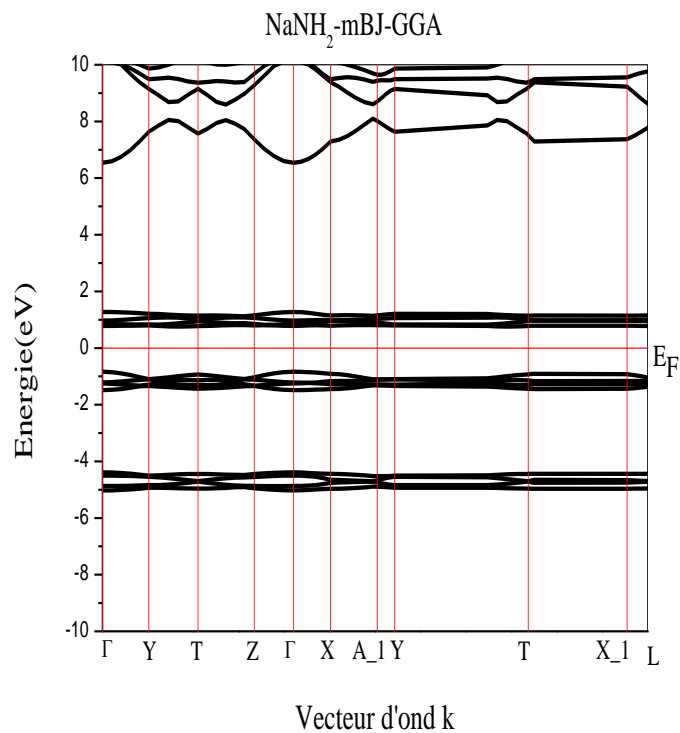


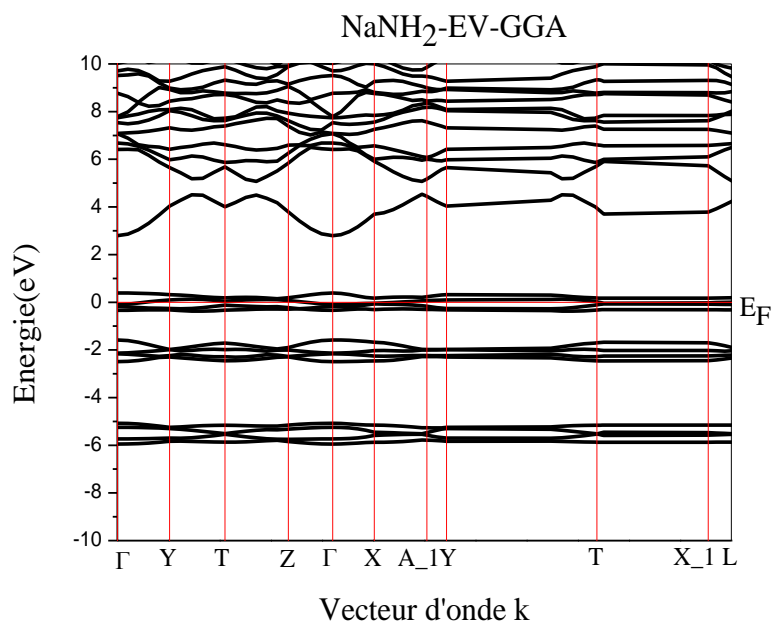
Figure (IV-7) : La structure de bandes du LiNH_2 en utilisant d) LDA et e) mBJ-LDA.



A



B



C

Figure (IV-8) : La structure de bandes du NaNH₂ en utilisant A) GGA
B) mBJ-GGA, C) EV-GGA

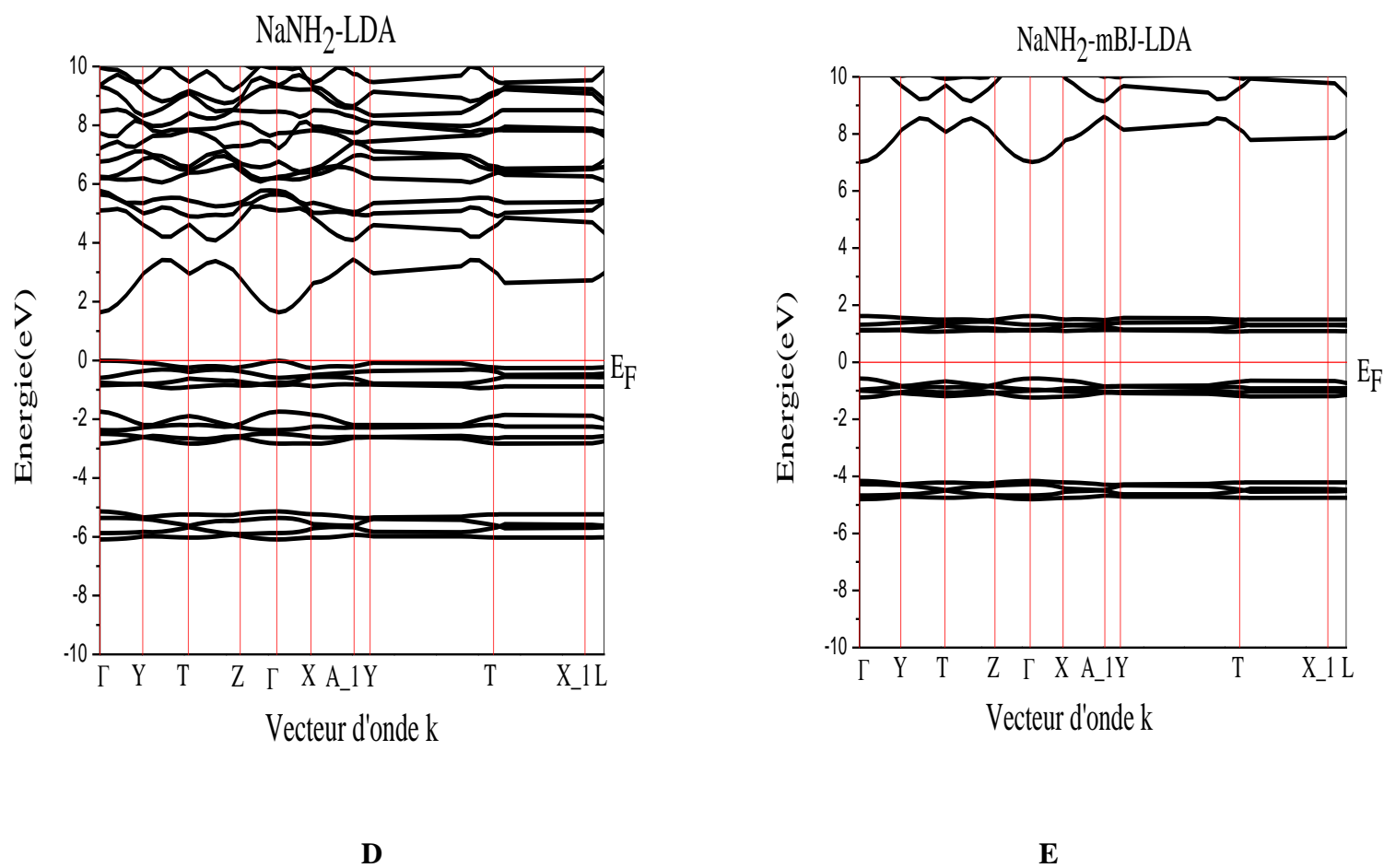


Figure (IV-9) : La structure de bandes du NaNH₂ en utilisant D) LDA et E) mBJ-LDA

Le calcul des structures de bandes des hydrures XNH_2 ($X=Li, Na$) a été réalisé par la méthode FP-LAPW en se basant sur les approximations : LDA, GGA, EV-GGA et mBJ. Nos résultats sont illustrés dans les Figures (IV-5, IV-6, IV-7, IV-8).

Pour la phase tétragonale nous constatons que $LiNH_2$ présente un gap indirect : Le maximum de la bande de valence se situe au point X et le minimum de la bande de conduction se situe au point Γ .

Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point Γ dans la zone de Brillouin pour l'hydruire $NaNH_2$ dans la phase orthorhombique ce qui provoque un gap direct.

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

La diminution du gap d'énergie lors du remplacement de l'atome Li par l'atome Na quel que soit l'approximation utilisée.

On remarque que l'allure des bandes reste la même que celle calculée par GGA ou LDA avec une ouverture importante du gap d'énergie avec les approximations EV-GGA et mBJ, pour ces composés.

Les résultats obtenus sur les hydrures constituent une prédiction de leurs propriétés électroniques, du fait de l'absence dans la littérature des travaux expérimentaux sur ces hydrures.

Les valeurs obtenues pour les gaps énergétiques des hydrures complexes en utilisant la GGA sont en bon accord avec les résultats théoriques disponibles, les légères différences relevées sont attribuées aux méthodes et paramètres de calculs utilisés. Il est bien connu, que les deux approximations LDA et GGA sous-estiment le gap énergétique [7,8]. Ce comportement est dû au fait que ces fonctionnelles ont des formes simples qui ne sont pas suffisantes pour reproduire exactement l'énergie d'échange-corrélation. La DFT est approprié aux états d'équilibre, donnant ainsi de mauvais résultats pour les états excités entre autres gaps énergétiques. Engel et Vosko [9] ont proposé une nouvelle forme de la fonctionnelle GGA qui est capable de mieux reproduire le potentiel d'échange et ainsi améliorer les valeurs des gaps énergétiques. Par contre, les quantités qui dépendent d'une description exacte de l'énergie d'échange E_x tel que le volume d'équilibre et le module de rigidité sont en désaccord avec l'expérience.

On remarque aussi une grande analogie entre les valeurs obtenues par les trois approximations LDA, GGA et EV-GGA. Par contre, il y a une grande divergence avec celle obtenue par l'approximation mBJ. Cette dernière est une version modifiée de la

fonctionnelle de Becke et Johnson [10], son application a trouvé rapidement une grande efficacité à donner des résultats pour les gaps énergétiques très proches de l'expérience. Il faut noter que la modification apportée par le mbj apparait surtout dans les bandes de conduction, les bandes de valences pour tous les types de calcul étant relativement les mêmes. Les structures de bandes obtenues pour chaque composé par l'utilisation de la LDA, la GGA, la EV-GGA et le mbj, ont des allures très similaires avec seulement un léger déplacement de quelques bandes. Les résultats numériques relatifs aux gaps énergétiques des composés sont indiqués dans le Tableau IV-4 lequel contient également des données théoriques publiées uniquement sur les hydrures complexes.

Composés	$E_g(\text{eV})$					
	GGA	LDA	mBJ-GGA	mBJ-LDA	EV-GGA	Théorique [11]
LiNH₂	2.99	0.0116	5.52	5.60	4.07	3,144
NaNH₂	1.82	1.62	5.26	5.39	2.40	1.950

Tableau (IV-4) : Les valeurs des gaps (eV) pour les composés calculés par les approximations GGA, LDA, mBJ-LDA, mBJ-GGA et EV-GGA

❖ Pour le composé LiNH₂ :

La valeur obtenue dans l'approximation GGA est mieux que les autres approximations, car le gap énergétique théorique est égal à $E_g=3.144$ eV [11], et le gap énergétique calculé dans notre étude est égal à $E_g=2.99$ eV.

❖ Pour le composé NaNH₂ :

La valeur obtenue dans l'approximation GGA est mieux que les autres approximations, car le gap énergétique théorique est égal à $E_g=1.95$ eV [11], et le gap énergétique calculé dans notre étude est égal à $E_g=1.82$ eV.

IV.5.2. Densité d'états électroniques du XNH_2 ($\text{X}=\text{Li}, \text{Na}$) :

Pour déterminer la nature de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états totales (DOS) des composés XNH_2 ($\text{X}=\text{Li}, \text{Na}$) en utilisant les approximations GGA, LDA, mBJ et EV-GGA.

Les Figures (IV-9, IV-10, IV-11, IV-12) représentent la densité d'états totale et partielle des composés XNH_2 ($\text{X}=\text{Li}, \text{Na}$) :

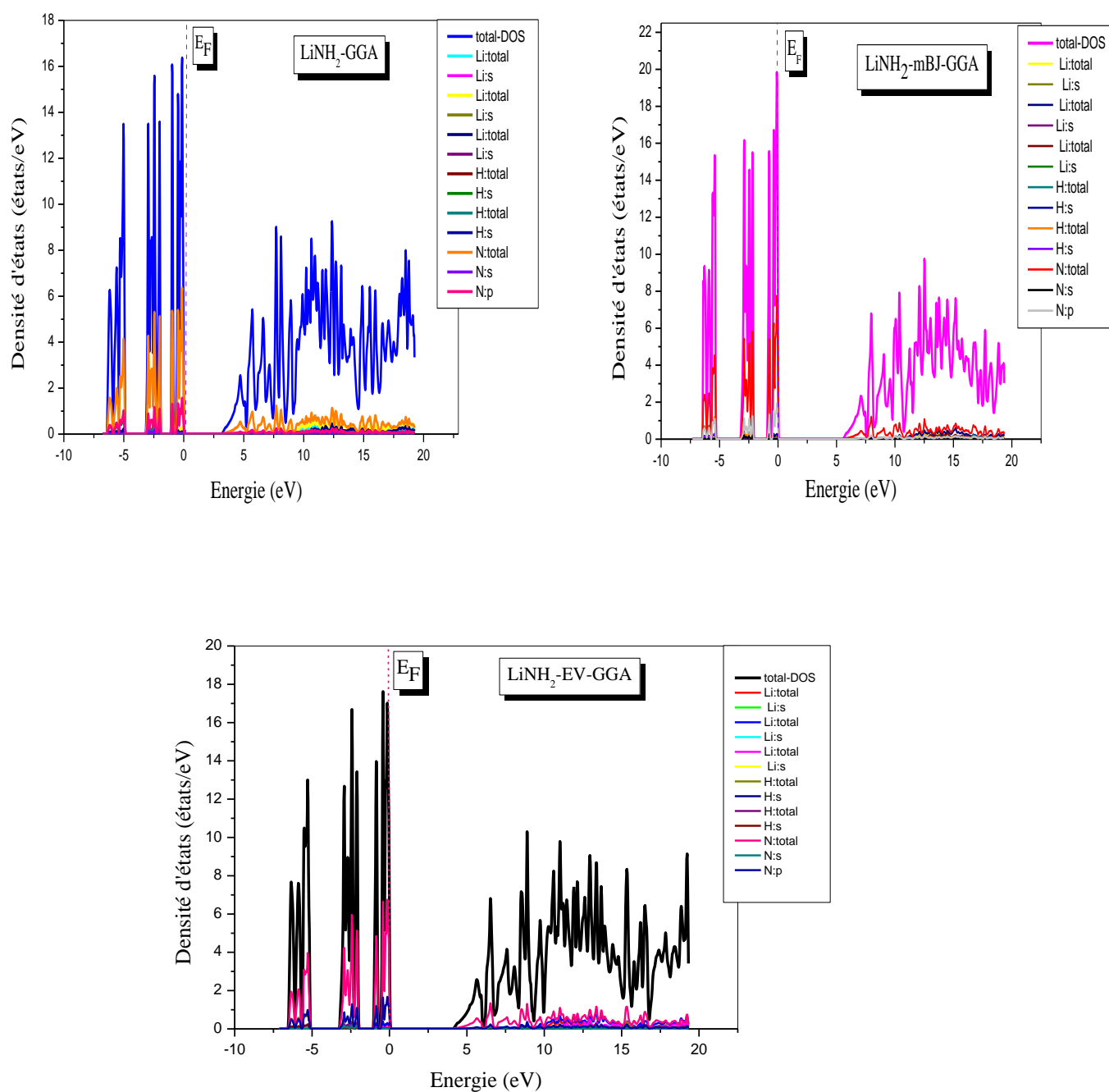


Figure (IV-10) : La densité d'états électroniques de LiNH_2 calculée par GGA, mBJ-GGA et EV-GGA

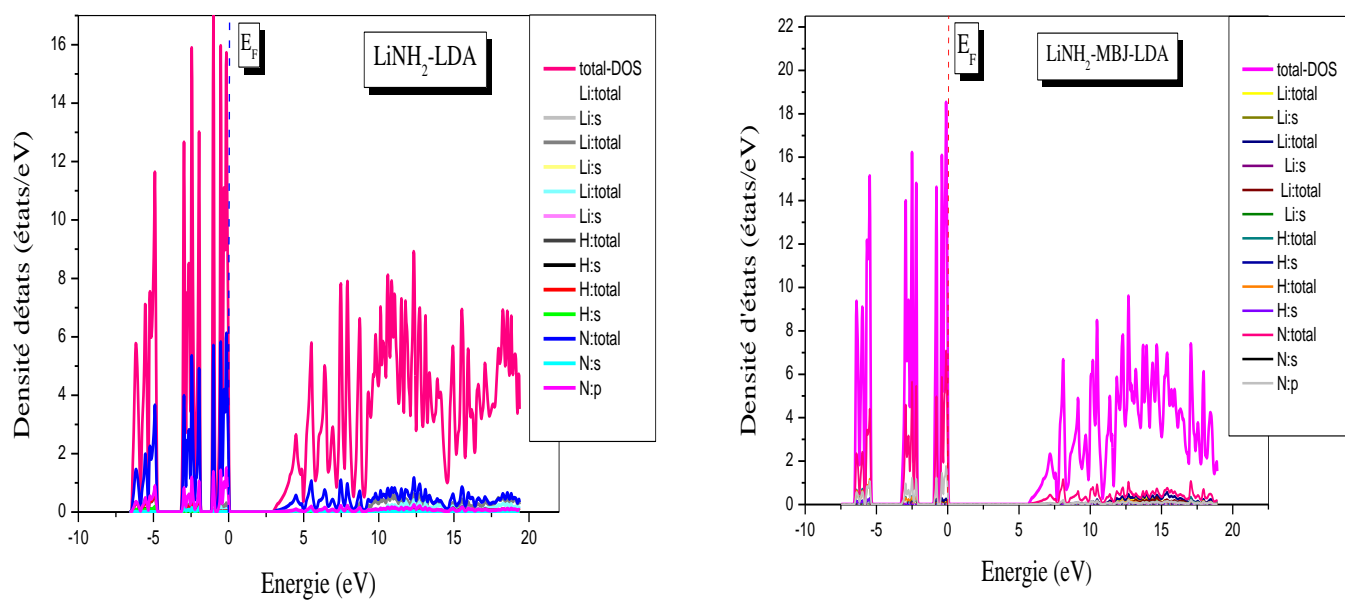


Figure (IV-11) : La densité d'états électroniques de LiNH_2 calculée par LDA et mBJ-LDA.

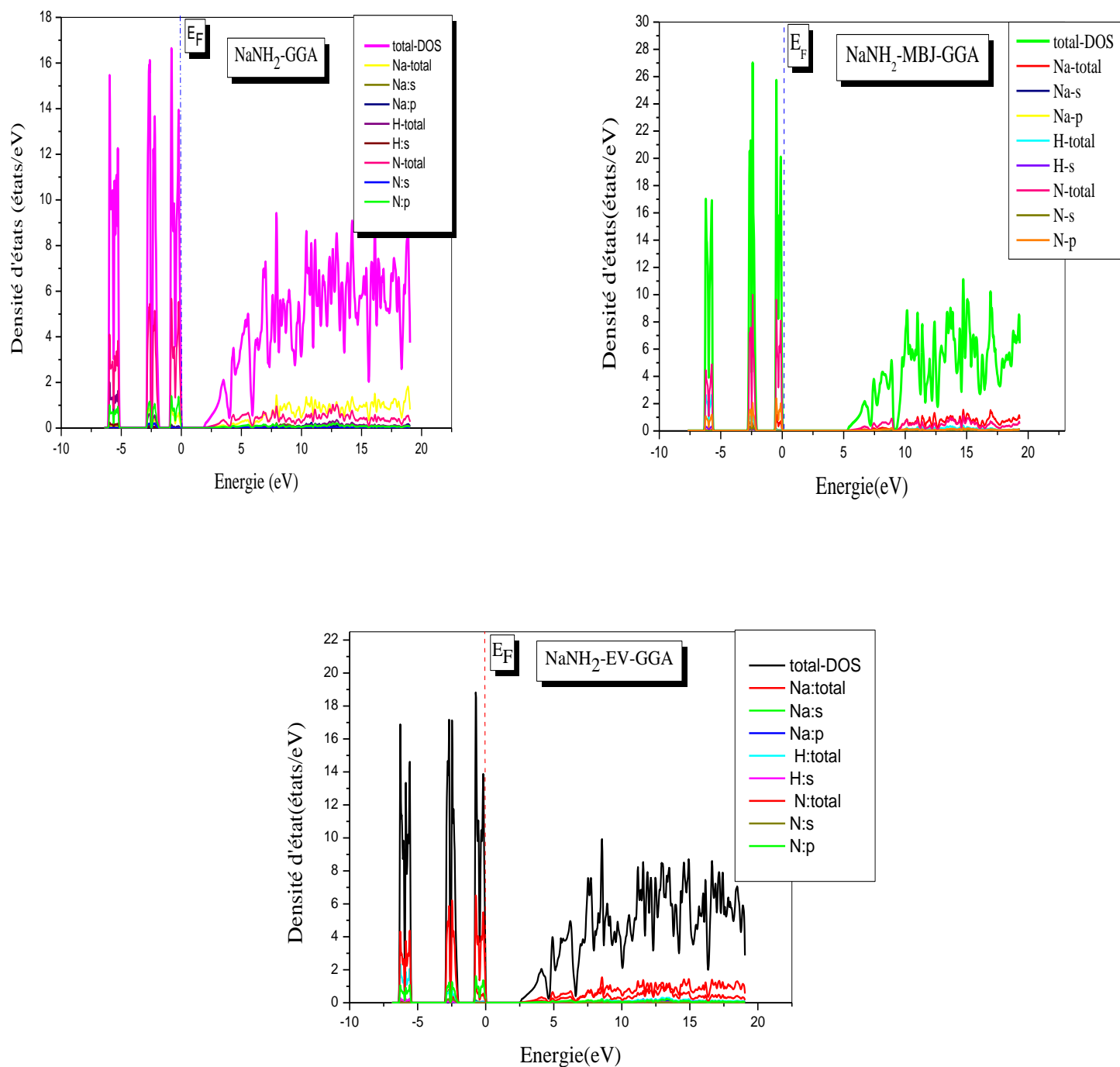


Figure (IV-12) : La densité d'états électroniques de NaNH_2 calculée par GGA, mBJ-GGA et EV-GGA.

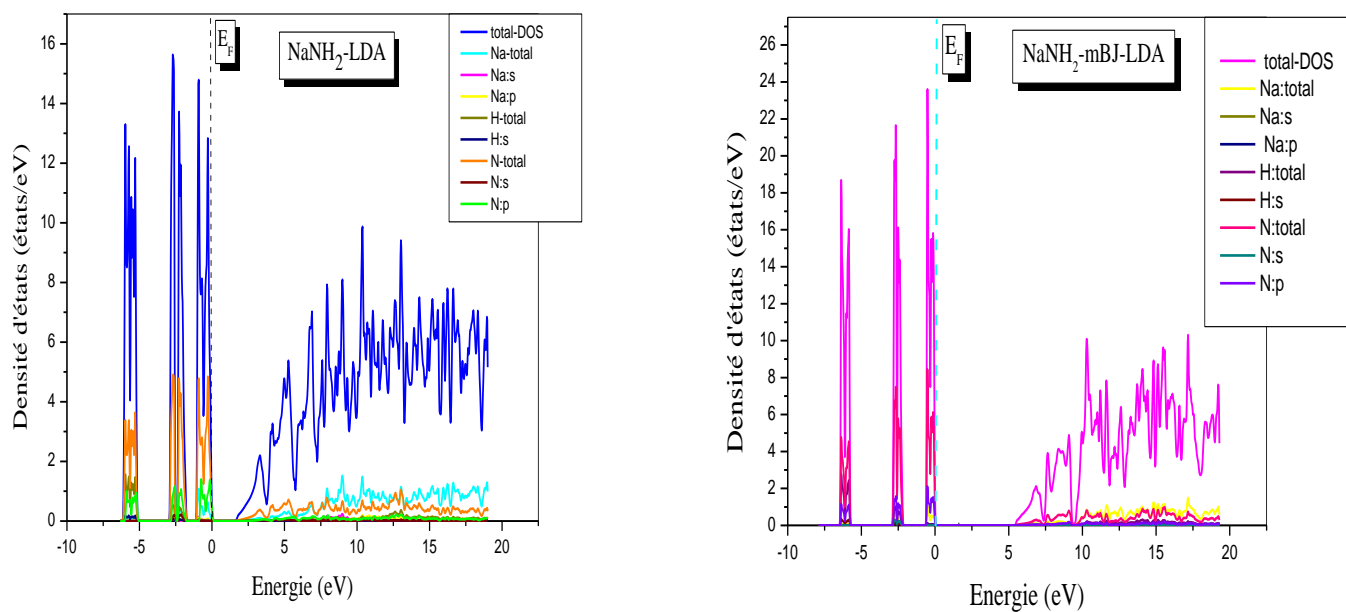


Figure (IV-13) : La densité d'états électroniques de NaNH₂ calculée par LDA et mBJ-LDA.

Les Figures (IV-9 et IV-10) représentent la densité d'états totale et partielle de LiNH_2 calculées par les approximations GGA, mBJ-GGA, EV-GGA, LDA, mBJ-LDA.

À partir des bandes des valences nous pouvons distinguer trois régions :

- ✓ 1^{ère} régions entre (-6.4 eV et -4.8 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale p de N avec une faible contribution de l'orbitale s de H.
- ✓ 2^{ème} régions entre (-3.2 eV et -1.9 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale s et p de N avec l'orbitale s de Li et une faible contribution de l'orbitale s de H
- ✓ 3^{ème} régions entre (-1.1 eV et 0 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale p de N avec une faible contribution de l'orbitale s de Li.

Nous pouvons distinguer, à partir de la bande de conduction qu'elle est dominée par la contribution de l'orbitale p de N avec l'orbitale s de Li et une faible contribution de s de H.

Les Figures (IV-11 et IV-12) représentent la densité d'états totale et partielle de NaNH_2 calculées par les approximations GGA, mBJ-GGA, EV-GGA, LDA, mBJ-LDA.

À partir des bandes des valences nous avons distingué trois régions :

- 1^{ère} régions entre (-6 eV et -5 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale p de N avec une faible contribution de l'orbitale s de H.
- 2^{ème} régions deux parties : Première partie (-2.9 eV et -2.4 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale s et p de N avec l'orbitale s de Na et une faible contribution de l'orbitale s de H. Deuxième partie (-2.4 eV et -1.8 eV) est dominée par la contribution de l'orbitales et p de N avec l'orbitale s de H et une faible contribution de l'orbitale p de Na.
- 3^{ème} régions deux parties : Première partie (-0.98 eV et -0.5 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale p de N avec l'orbitale s de Na et une faible contribution de l'orbitale s de H. Deuxième partie (-0.5 eV et 0 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale p de N avec l'orbitale p de Na et une faible contribution de l'orbitales de H.

Nous pouvons distinguer, à partir de la bande de conduction qu'elle est dominée par la contribution de l'orbitale p de N avec l'orbitale s et p de Na et une faible contribution de s de H.

Références:

- [1] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, Phys. Rev. B 16. 1748. (1977).
- [2] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev, B 13. 5188. (1976).
- [3] Tyuterev, V. and N. Vast (2006). "Murnaghan's equation of state for the electronic ground state energy." Computational materials science 38(2): 350-353.
- [4] H. Jacobs et R. Juza, Z. Anorg. Allg. Chem. 391, 271 1972.
- [5] D. A. Hansgen, D. G. Vlachos and J. G. Chen, Nat. Chem., 2010, 2, 484–489.
- [6] D. B. Grotjahn, P. M. Sheridan, I. Al Jihad, et L. M. Ziurys, J. Am. Chem. Soc. 123, 5489 2001.
- [7] P. Dufek, P. Blaha, K Schwarz, Phys. Rev. B 50, 7279 (1994).
- [8] G.B. Bachelet, N.E. Christensen, Phys. Rev. B31, 879 (1995).
- [9] E. Engel, S. H. Vosko, Phys. Rev. B 47, 20 (1993).
- [10] A. D. Becke and E. R. Johson, J. chem. Phys.124. 221101 (2006).
- [11] Persson, Kristin, <https://materialsproject.org/docs/calculations>, doi :10.17188/1199762, United States (2014).

Conclusion générale

Conclusion générale :

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales (paramètre de réseau, le module de compressibilité B et sa dérivée B'), et les propriétés électroniques (structure de bandes et la densité d'états électroniques) des composés XNH_2 ($X=Li, Na$).

Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code (Wien2K). Pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, avec les approximations : LDA, GGA, mBJ et EVGG.

Dans un premier temps, nous avons porté notre attention sur l'étude des propriétés structurales en déterminant le paramètre de maille et le module de compressibilité et sa dérivée. Les résultats obtenus pour nos composés sont en bon accord avec ceux déterminés théoriquement, cependant nos résultats de la LDA sont plus proches des valeurs théoriques que ceux obtenus par GGA par rapport aux paramètres de maille.

Dans un second temps, les propriétés électroniques des phases tétragonale et orthorhombique $LiNH_2$ et $NaNH_2$ respectivement sont calculées avec les approximations (LDA, GGA, EV-GGA et mBJ).

Ces structures montrent clairement le comportement isolant de la phase tétragonale et la phase orthorhombique, un gap direct au point ($\Gamma-\Gamma$) pour le composé $NaNH_2$ et un gap indirect au point ($X-\Gamma$) pour le composé $LiNH_2$. De plus, il faut noter que les valeurs des gaps énergétiques obtenues par les approximations LDA, GGA sont sous estimées par rapport à ceux de l'expérience, ceci s'explique par une déficience connue de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Tandis que l'utilisation de l'approximation EV-GGA et mBJ ont amélioré les valeurs des gaps énergétiques de façon considérable, dont ces derniers résultats concordent mieux avec l'expérience. Nous avons également étudié les densités d'états totale et partielle (DOS) des phases tétragonale et orthorhombique $LiNH_2$ et $NaNH_2$ respectivement, nous avons pu distinguer le type d'atome et l'orbitale qui se forment entre les différents éléments de chaque composé.

Liste des figures

Liste des figures :

Chapitre I :

Figure I.1 : Classification périodique des éléments donnant leur électronégativité (échelle de Pauling) et les différents hydrures formés.	9
Figure I.2 : Hydrure métallique	10
Figure I-3. Schéma de principe d'une pile à combustible PEMFC.	11

Chapitre II :

Figure (II-1) : Représentation du cycle autocohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.	24
---	-----------

Chapitre III :

Figure (III.1) : Représentation de la partition de l'espace suivant l'approximation MuffinTin.	31
Figure (III.2) : Exemple de fenêtres avec un état semicœur.	37
Figure (III.3) : L'organigramme des programmes du code Wien2k .	41

Chapitre IV :

Figure (IV.1) : La structure cristalline du LiNH_2 (a, b) et NaNH_2 (c, d).	45
Figure (IV.2) : La variation de l'énergie en fonction du volume du composé LiNH_2 calculée par GGA et LDA	47
Figure (IV.3) : La variation de l'énergie en fonction du volume du composé NaNH_2 calculée par GGA et LDA.	48
Figure (IV.4) : Première zone de Brillouin pour le réseau orthorhombique simple et les pointsk de haute symétrie.	52
Figure (IV.5) : Première zone de Brillouin pour le réseau tétragonale simple et les pointsk de haute symétrie.	52
Figure (IV.6) : La structure de bandes de LiNH_2 en utilisant a) GGA, b) mBJ –GGAc) EV-GGA.	53

Liste des Tableaux

Figure (IV.7) : La structure de bandes du LiNH ₂ en utilisant d) LDA et e) mBJ LDA.	54
Figure (IV.8) : La structure de bandes du NaNH ₂ en utilisant A) GGA B) mBJ-GGA, C) EV-GGA.	55
Figure (IV.9) : La structure de bandes du NaNH ₂ en utilisant d) LDA et e) mBJ-LDA.	56
Figure (IV.10) : La densité d'états électroniques de LiNH ₂ calculée par GGA, mBJGGA et EV-GGA.	60
Figure (IV.11) : La densité d'états électroniques de LiNH ₂ calculée par LDA et mBJ LDA.	61
Figure (IV.12) : La densité d'états électroniques de NaNH ₂ calculée par GGA, mBJGGA et EV-GGA.	62
Figure (IV.13) : La densité d'états électroniques de NaNH ₂ calculée par LDA et mBJ-LDA.	63

Liste des tableaux :

Chapitre I :

Tableau I-1 : Propriétés physicochimiques de l'hydrogène [2,3].	5
Tableau I-2 : Les différents types de piles à combustible.	12

Chapitre IV :

Tableau (IV-1) : Les valeurs des RMT, K points et $R_{mt} * K_{max}$ des composés XNH ₂ (X=Li, Na).	44
Tableau (IV-2) : Les paramètres structuraux des composés XNH ₂ (X = Li, Na) calculée par les approximations GGA et LDA.	48
Tableau (IV-3) : Les calculs et les valeurs théoriques de la longueur de la liaison dans XNH ₂ (X=Li, Na).	50
Tableau (IV-4) : Les valeurs des gaps (eV) pour les composés calculés par les approximations GGA, LDA, mBJ-LDA, mBJ-GGA et EV-GGA	58

Abstract :

In this work, we studied the structural and electronic properties of metal hydrides LiNH_2 and NaNH_2 using the full potential linearized augmented plane waves method (FP-LAPW) within the framework of density functional theory (DFT) with both approximations: generalized gradient approximation (GGA) and local density approximation (LDA) using the WIEN2K code for the structural properties calculation and for the electronic properties we have used the approximation (EVGGA) and (mBJ) with the previous approximations to improve the results.

Key words: WIEN2K, FP-LAPW DFT, GGA, LDA, mBJ. Hydrures, The electronic properties.

Résumé :

Dans ce projet, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques des hydrures des matériaux LiNH_2 et NaNH_2 en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec les deux approximations : L'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation de la densité locale (LDA) implémentés dans le code WIEN2K. Pour les propriétés électroniques, on a utilisé l'approximation. (EVGGA)

Et (mBJ) avec les approximations précédentes pour améliorer le gap énergétique.

Mots clés : WIEN2K, FP-LAPW, DFT, GGA, LDA, mBJ. Hydrures, Les propriétés électroniques

ملخص :

من خلال هذا العمل قمنا بدراسة نظرية الخصائص البنوية والالكترونية لهيدريدات المعادن LiNH_2 و NaNH_2

باستعمال طريقة الأموال المستوية المتزايدة

خطيا (FP-LAPW) في إطار نظرية كثافة الدالية (DFT) وهذا باستعمال تقريبا التدرج المعمم (GGA) وتقريب

كثافة الموضع (LDA) بواسطة برنامج WIEN2K الحساب بالخصائص البنوية، اما بالنسبة للخصائص الالكترونية فقد

استعملنا التقريب المعدل (mBJ) و (EVGGA) اضافة الى التقريبات السابقة من اجل تحسين النتائج

الكلمات المفتاحية :

الخصائص الالكترونية، Hydrures, WIEN2K, FP-LAPW, DFT, GGA, LDA,