

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

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE  
N° : PH/MAT/05/2021



DOMAINE: SCIENCE DE LA MATIERE  
FILIERE : PHYSIQUE  
OPTION : PHYSIQUE DES MATERIAUX

Mémoire présenté pour l'obtention

Du diplôme de Master Académique

Par : ABDESLAM Maroua

Intitulé :

**Etude des dihydrures de métaux de transition**

Soutenu devant le jury composé de :

<b>BAAZIZ Hakim</b>	<b>Université Mohamed Boudiaf- M'sila</b>	<b>Président</b>
<b>CHARIFI Zoulikha</b>	<b>Université Mohamed Boudiaf- M'sila</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>BOUFERRACHE Karim</b>	<b>Université Mohamed Boudiaf- M'sila</b>	<b>Examineur</b>

Année universitaire :2020 /2021



## *Remerciements*

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

*Avant tout, je remercie ALLAH, le tout puissant, pour m'avoir accordé la santé et la force, ainsi que la volonté et le courage pour dépasser toutes les difficultés pour réaliser ce travail.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadreur le Professeur **CHARIFI Zoulikha** pour le bon suivi de mon travail, de plus ces conseils, sa patience et pour ces encouragements.*

*Je remercie sincèrement les membres du Jury : le Pr. **BAAZIZ Hakim**, le Dr. **BOUFERRACHE Karim** d'avoir accepté de juger ce travail.*

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

*J'adresse mes sincères remerciements à tous les membres du Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux LPCM (Enseignants, Doctorants),*

*particulièrement ont participé à notre formation dans cette thèse.*

*Abdeslam Maroua*



## *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail :  
Les plus chères personnes dans ma vie : mes  
parents.*

*À mes frères et mes sœurs.  
À toute ma famille et tous ceux qui m'ont  
encouragé.*

*À tous mes ami(e)s.*

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

*À tous ceux qui m'ont aidé de loin ou de près à  
réaliser  
ce travail.*

*Abdeslam Maroua*

## *Liste des tableaux*

Tableaux	Titres	Pages
<b>Tableau III.1</b>	Principales caractéristiques chimiques et physiques de l'hydrogène.	36
<b>Tableau III.2</b>	Les hydrures des métaux de transition et leurs compositions.	45
<b>Tableau IV.1(a)</b>	Positions atomiques calculées (coordonnées fractionnaires) des dihydrures $CoH_2$ , $CrH_2$ , $PtH_2$ dans la phase fluorite.	52
<b>Tableau IV.1(b)</b>	Positions atomiques calculées (coordonnées fractionnaires) des dihydrures $CoH_2$ , $CrH_2$ , $PtH_2$ dans la phase Pyrite.	52
<b>Tableau IV.2</b>	Les valeurs de $RMT \cdot K_{max}$ , $K_{points}$ , $RMT$ de $Co$ , $Cr$ , $Pt$ et $H$ de ( $CoH_2$ , $CrH_2$ , $PtH_2$ ) dans les phases : Fluorite et Pyrite.	54
<b>Tableau IV.3</b>	Paramètres de mailles des hydrures de métaux de transition dans la structure fluorite $CaF_2$ dans le cas des dihydrures.	56
<b>Tableau IV.4.1(a)</b>	Les grandeurs à l'équilibre telles que les constantes du réseau ( $a$ Où $a=b=c$ ) en (Å), le volume $V_0$ , le module de compressibilité ( $B$ ) en GPa, la dérivée ( $B'$ ) et l'énergie ( $E_0$ ) en Ry à l'équilibre en utilisant la LDA et la GGA de ( $CoH_2$ ) dans la Phase Fluorite.	58
<b>Tableau IV.4.1(b)</b>	Les grandeurs à l'équilibre telles que les constantes du réseau ( $a$ Où $a=b=c$ ) en (Å), le volume $V_0$ , le module de compressibilité ( $B$ ) en GPa, la dérivée ( $B'$ ) et l'énergie ( $E_0$ ) en Ry à l'équilibre en utilisant la LDA et la GGA de ( $CoH_2$ ) dans la Phase Pyrite.	58
<b>Tableau IV.4.2</b>	La Moment magnétique dans la $CoH_2$ dans la Phase plus stable (Fluorite).	59
<b>Tableau IV.5.1(a)</b>	Les grandeurs à l'équilibre telles que les constantes du réseau ( $a$ Où $a=b=c$ ) en (Å), le volume $V_0$ , le module de compressibilité ( $B$ ) en GPa, la dérivée ( $B'$ ) et l'énergie ( $E_0$ ) en Ry à l'équilibre en utilisant la LDA et la GGA de ( $CrH_2$ ) dans la Phase Fluorite.	61
<b>Tableau IV.5.1(b)</b>	Les grandeurs à l'équilibre telles que les constantes du réseau ( $a$ Où $a=b=c$ ) en (Å), le volume $V_0$ , le module de compressibilité ( $B$ ) en GPa, la dérivée ( $B'$ ) et l'énergie ( $E_0$ ) en Ry à l'équilibre en utilisant la LDA et la GGA de ( $CrH_2$ ) dans la Phase Pyrite.	62
<b>Tableau IV.5.2</b>	La Moment magnétique dans la $CrH_2$ dans la Phase plus stable (Fluorite).	63
<b>Tableau IV.6.(a)</b>	Les grandeurs à l'équilibre telles que les constantes du réseau ( $a$ Où $a=b=c$ ) en (Å), le volume $V_0$ , le module de	65

	compressibilité ( $B$ ) en GPa, la dérivée ( $B'$ ) et l'énergie ( $E_0$ ) en Ry à l'équilibre en utilisant la LDA et la GGA de ( $PtH_2$ ) dans la Phase Fluorite.	
<b>Tableau IV.6.(b)</b>	Les grandeurs à l'équilibre telles que les constantes du réseau ( $a$ où $a=b=c$ ) en (Å), le volume $V_0$ , le module de compressibilité ( $B$ ) en GPa, la dérivée ( $B'$ ) et l'énergie ( $E_0$ ) en Ry à l'équilibre en utilisant la LDA et la GGA de ( $PtH_2$ ) dans la Phase Pyrite.	65

## *Liste des figures*

N°	Titre	Page
<b>Figure I.1</b>	Interdépendance des équations de Kohn- Sham.	11
<b>Figure I.2</b>	L'organigramme d'un calcul auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	13
<b>Figure I.3</b>	Illustration de l'approximation LDA : Le grand cercle représente le système réel considéré comme un gaz inhomogène de densité globale $\rho$ . Les petits cercles représentent des volumes infinitésimaux remplis par un gaz homogène de densité locale $\rho(r)$ égale à la densité $\rho$ du système réel.	15
<b>Figure II.1</b>	Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle (II).	21
<b>Figure II.2</b>	Les fenêtres d'énergies multiples	26
<b>Figure II.3</b>	L'organigramme des programmes du code <i>Wien2K</i> .	31
<b>Figure III.1</b>	Exemple d'un moteur de voiture hybride, et une tendeuse à gazon électrique.	35
<b>Figure III.2</b>	Le tableau périodique des éléments. Les métaux de transition sont montrés en couleur mauve.	39
<b>Figure III.3</b>	Absorption de l'hydrogène par un métal.	42
<b>Figure III.4</b>	Formation d'hydrures lors de l'absorption de l'hydrogène par des composés intermétalliques.	42
<b>Figure III.5</b>	Classification périodique des éléments donnant leur électronégativité (échelle de Pauling) et les différents hydrures formés.	43
<b>Figure.IV.1</b>	La structure cristallin de dihydrure $CoH_2$ dans les deux phases pyrite et fluorite.	51
<b>Figure IV.2</b>	La structure cristallin de dihydrure $CrH_2$ dans les deux phases pyrite et fluorite.	51
<b>Figure IV.3</b>	La structure cristallin de dihydrure $PtH_2$ dans les deux phases pyrite et fluorite.	51

<b>Figure. IV.4 (a,b,c,d,e,f)</b>	La variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux cas : magnétique et non magnétique pour le dihydrure ( $CoH_2$ ), calculée par les approximations GGA et LDA dans les deux Phases Fluorite et Pyrite.	57
<b>Figure. IV.5 (a,b,c,d,e,f)</b>	La variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux cas : magnétique et non magnétique pour le dihydrure ( $CrH_2$ ), calculée par les approximations GGA et LDA dans les deux Phases Fluorite et Pyrite.	61
<b>Figure. IV.6 (a,b,c,d,e,f)</b>	La variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux cas : magnétique et non magnétique pour le dihydrure ( $PtH_2$ ), calculée par les approximations GGA et LDA dans les deux Phases Fluorite et Pyrite.	64
<b>Figure.IV.7</b>	Relation entre la position des bandes d'énergies et le niveau de Fermi.	67
<b>Figure.IV.8</b>	Représentation de la première Zone de Brillouin des structures CFC.	67
<b>Figure.IV.9</b>	La structure de bande du dihydrure $CoH_2$ dans deux cas spin (up et down) par les approximations GGA,LDA et mBJ.	68
<b>Figure.IV.10</b>	La structure de bande du dihydrure $CrH_2$ dans deux cas spin (up et down) par les approximations GGA,LDA et mBJ.	69
<b>Figure.IV.11</b>	La structure de bande du dihydrure $PtH_2$ dans deux cas No spin par les approximations GGA et LDA .	70
<b>Figure.IV.12</b>	Densités d'états des dihydrures de métaux de transition 3d dans la structure fluorite.	70
<b>Figure.IV.13</b>	La densité d'états électroniques du dihydrure $CoH_2$ calculée par GGA,LDA et mBJ.	71
<b>Figure.IV.14</b>	La densité d'états électroniques du dihydrure $CrH_2$ calculée par GGA,LDA et mBJ.	73
<b>Figure.IV.15</b>	La densité d'états électroniques du dihydrure $PtH_2$ calculée par GGA,LDA et mBJ.	73

## Sommaire

<i>Introduction générale</i> .....	1
<i>Références</i> .....	3

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

I.1.Introduction .....	4
I.2.L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin.....	4
I.3.L'approximation de Born-Oppenheimer.....	5
I.4.L'approximation de Hartree.....	6
I-5. L'approximation de Hartree-Fock.....	7
I.6.Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	8
I.6.1. Introduction.....	8
I.6.2. L'approche de Thomas-Fermi.....	9
I.6.3.Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	9
I.6.3.1.Théorème 1.....	9
I.6.3.2.Théorème 2.....	10
I.6.4.Les équations de Kohn-Sham.....	10
I.6.5.Résolution des équations de Kohn-Sham.....	12
I.7.Différents types de fonctionnelles.....	13
I.7.1. L'approximation de la densité local (LDA).....	13
I.7.2. La généralisation de L'approximation LDA (LSDA).....	14
I.7.3. L'approximation du gradient généralise (GGA).....	15
I.7.4. L'approximation du potentiel modifié mBJ.....	16
Références.....	18

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

II.1.Introduction.....	20
II.2. La méthode des ondes planes augmentée (APW).....	20
II.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) ...	23
II.3.1. Principe de la méthode (LAPW).....	23
II.3.2. Les énergies de linéarisation ( $E_l$ ) .....	24
II.4. Quelques avantages de la méthode FP-LAPW par rapport à la méthode APW.....	25
II.5. Construction des fonctions radiales.....	25
II.6. Amélioration de la méthode (FP-LAPW).....	26
II.6.1. Les fenêtres d'énergie multiple .....	26
II-6-2. Développement en orbital local.....	26

II.6.3. Méthode LAPW+LO.....	27
II.6.4. Méthode APW+Lo .....	27
II.7. Le code WIEN2k.....	28
II.7.1. Description générale du code de simulation WIEN2K .....	28
II.7.2. L'algorithme de WIEN2K .....	29
II.7.2.1.Initialisation .....	29
II.7.3. Le calcul SCF (cycle auto-cohérent) .....	30
II.7.4.Détermination des propriétés.....	30
Références .....	32

### *Chapitre III : Stockage de l'hydrogène et les hydrures de métaux de transition*

III.1. Introduction.....	33
III.2. Pourquoi l'hydrogène ? .....	33
III.3. Stockage d'hydrogène.....	34
III.4. Les propriétés physico-chimiques de l'hydrogène .....	36
III.5. Propriétés des Méthodes de stockage d'hydrogène .....	36
III.6. Classes de stockage d'hydrogène dans les matériaux .....	38
III.7. Les métaux de transitions .....	39
III.7.1.Présentation .....	39
III.7.2. Configuration électronique .....	39
III.7.3. Propriétés de métaux de transition .....	40
III.8. Les hydrures .....	41
III.8.1. Etapes de la formation des hydrures .....	41
III.8.2. Les différents types des hydrures .....	43
III.9. Généralités sur les hydrures binaires de métaux de transition .....	43
III.9.1. Formation et structure des hydrures de métaux de transition .....	45
III.9.2. Intérêt et applications des hydrures .....	45
Références.....	48

### *Chapitre IV : Résultats et discussion*

IV.1. Introduction .....	50
IV.2. La structure cristalline des composés : $CoH_2$ , $CrH_2$ , $PtH_2$ .....	50
IV.3. Détails de calculs .....	53
IV.4. Les propriétés structurales des composés $CoH_2$ , $CrH_2$ , $PtH_2$ .....	55
IV.4.1. Détermination des paramètres structurales .....	55
IV.4.1.1. Energie totale et moment magnétique .....	56
IV.4.1.1.1. Le dihydruure de cobalt $CoH_2$ .....	56

IV.4.1.1.2. Le dihydruure de chrome $\text{CrH}_2$ .....	60
IV.4.1.1.3. Le dihydruure de platine $\text{PtH}_2$ .....	63
IV.5. Propriétés électroniques.....	66
IV.5.1. Structure de bandes d'énergie.....	66
IV.5.1.1. Le dihydruure de cobalt $\text{CoH}_2$ .....	68
IV.5.1.2. Le dihydruure de chrome $\text{CrH}_2$ .....	69
IV.5.1.3. Le dihydruure de Platine $\text{PtH}_2$ .....	70
IV.6. Structures électroniques des hydruures des métaux de transition (DOS) .....	70
IV.6.1. Densité d'états électroniques du $\text{CoH}_2$ .....	72
IV.6.2. Densité d'états électroniques du $\text{CrH}_2$ .....	72
IV.6.1. Densité d'états électroniques du $\text{PtH}_2$ .....	73
Références.....	74
Conclusion générale.....	75
Références .....	76

---

# *Introduction Générale*

---

### **Introduction :**

Aujourd'hui, la demande d'énergie est grande et satisfaite en majeure partie au moyen des combustibles fossiles. Par contre ces derniers sont responsables du déséquilibre climatique : leurs combustions rejettent du gaz à effet de serre dans l'atmosphère, ce qui entraîne un réchauffement de la planète.

Une alternative envisagée pour répondre à nos besoins énergétiques est l'hydrogène. L'hydrogène peut servir aussi bien comme combustible pour la production de chaleur et/ou d'électricité que comme carburant dans des véhicules, où il est utilisé soit en combustion directe dans le moteur, soit pour alimenter une pile. Son utilisation dans les piles à combustible fournirait une énergie propre et durable.

N'étant pas lui-même une source d'énergie primaire, l'hydrogène doit être fabriqué puis stockée distribué avant son utilisation. Chacune de ces étapes représente encore aujourd'hui un véritable défi technique .

Il existe deux moyens principaux d'obtenir de l'hydrogène :

- ✓ Par reformage ou gazéification de produits fossiles (gaz naturel, pétrole, charbon ...) ou de produits issus de la biomasse (éthanol, par exemple).
- ✓ Par voie électrolytique (à partir d'électricité d'origine hydroélectrique, nucléaire, éolienne, photovoltaïque, *etc.*).

Outre les problèmes associés à la production de l'hydrogène, il convient de savoir le stocker de façon dense et sûre. De nombreux moyens de stockage ont été envisagés pour l'hydrogène et sont actuellement en concurrence :

- ✚ le stockage gazeux sous pression.
- ✚ le stockage cryogénique sous forme liquide.
- ✚ le stockage solide dans les hydrures et des matériaux adsorbants.

Les hydrures métalliques ont l'avantage de stocker l'hydrogène solide, sous de faibles pressions, leur utilisation est sécuritaire. Ils ont une densité volumique plus élevée que l'hydrogène liquide, et le grand avantage est qu'ils peuvent utiliser l'excès de chaleur générée lorsqu'ils sont couplés à un moteur de combustion interne ou une pile à combustible. Cependant, les hydrures métallique sont une faible densité massique, le système au complet est pesant. La recherche de nouveaux matériaux qui ont une meilleure densité massique est nécessaire.

Nous nous intéresserons dans ce mémoire aux hydrures de métaux de transition binaires stœchiométrique, plus précisément les dihydrures. Nous traiterons les cas du cobalt, chrome et le platine. Si pour les deux premiers, les données trouvées, établissent l'existence de leurs hydrures. Quant au platine, on cherche plutôt les prédictions de certaines propriétés de ses hydrures.

L'objectif de ce travail se limite à la détermination de la stabilité structurale de l'hydrure et une connaissance précise des propriétés électroniques, et magnétiques et la nature de la structure de l'état d'équilibre des hydrures étudiés, Pour cela nous avons effectué nos calculs à l'aide du code Wien2k [1], basée sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la DFT.

Il est évidemment clair que ces caractéristiques ne représentent pas l'étendue de tous les axes d'exploration dans les hydrures, mais ils représentent des outils fondamentaux pour comprendre le comportement des hydrures et les hypothétiques modifications à apporter pour affiner leurs propriétés.

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 [2] et les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation à savoir celle de la densité locale (LDA) [3] et celle du gradient généralisé (GGA) [4].

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

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

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

**Références :**

[1] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).

[2] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140 (1965).

[3] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).

[4] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Lett. 77, 3865 (1996).

# *Chapitre I*

---

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

---

## I.1. Introduction :

La 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.

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

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

$$H\psi = E\psi \quad (\text{I-1})$$

Dans laquelle :

$H$  : est l'opérateur Hamiltonien qui inclut tous les termes d'énergie cinétique et potentielle des particules (électrons et noyaux).

- $\psi$  : La fonction d'onde du cristal.
- $E$  : L'énergie totale du système.

L'Hamiltonien  $H$  est défini par :

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

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

$$\mathbf{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2_{\vec{R}_i}}{M_i} \quad (\text{I-3})$$

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

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

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

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

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{I-5})$$

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

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

$T_e$  est l'énergie cinétique des électrons :

$$\mathbf{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2_{\vec{r}_i}}{m_e} \quad (\text{I-7})$$

Telle que  $m_e$  est la masse de l'électron.

Donc Hamiltonien total s'écrit :

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

L'équation de Schrödinger (I.1) contient  $3(Z+1)N_\alpha$  variables,  $N_\alpha$  étant le nombre d'atomes du cristal. Puisque on trouve dans  $1 \text{ cm}^3$  d'un solide cristallin près de  $5.10^{22}$  atomes, en posant  $Z=14$ , le nombre des variables sera égal à  $2.10^{22}$ . Il est évident qu'on ne peut pas obtenir une solution générale à cette équation. Cela revient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais également à une impossibilité de faire, car la mécanique quantique ne dispose aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant à un grand nombre de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, on doit faire des approximations.

### I.3. Approximation de Born Oppenheimer :

L'équation (I.1) peut être simplifié du fait que la masse des électrons est trop faible (négligeable) devant celle des noyaux. Les électrons se déplacent ainsi beaucoup plus rapidement que les noyaux, ils sont considérés comme se déplaçant dans un potentiel créé par des noyaux fixes. Par conséquent il est possible de considérer les noyaux comme ponctuels et les traiter de manière classique, c'est l'approximation adiabatique dite de Born Oppenheimer [3]. L'Hamiltonien décrit dans l'équation (I.1) peut être simplifié, puisque l'énergie cinétique des

noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante mais qu'on peut la rendre nulle par un choix convenable de l'origine [4]. La fonction d'onde nucléaire s'écrit :

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_n(\vec{R}) \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{I-9})$$

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

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

$$\mathbf{H}_{tot} = T_e + V_{e-e} + V_{ex} \quad (\text{I-10})$$

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\mathbf{H}_e \psi_e = \mathbf{E}_e \psi_e \quad (\text{I-11})$$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 r_i}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \right] \psi_e = \mathbf{E} \psi_e \quad (\text{I-12})$$

L'équation obtenue (I-10) est plus simple que l'originale (I-2), mais elle reste toujours très difficile à résoudre à cause de la complexité des interactions électron-électron.

C'est pourquoi elle est souvent couplée à l'approximation de Hartree [5].

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

L'approximation de Hartree est basée sur la notion des électrons indépendants [6]. En tenant compte de cette approximation, le système à N électrons devient un ensemble d'électrons indépendants, sans corrélations et sans spin, chacun se déplaçant dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système. De ce fait, la fonction d'onde  $\psi$  à N électrons se ramène à un produit de N fonctions d'ondes  $\psi_i$  à un seul électron :

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

Dans ce modèle simplifié, on traite chaque électron individuellement : l'équation de Schrödinger à N électrons se ramène à N équations de Schrödinger à 1 électron :

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

Tel que :

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

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

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

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

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

L'une des premières positions de résoudre l'équation de Schrödinger est celle de Hartree.

Cette approximation consiste à chercher les fonctions propres de Hamiltonien sous la forme approchée :

$$\psi = \psi(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \dots \dots \psi_N(\psi_N) \quad (\text{I-17})$$

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

- La répulsion coulombienne totale  $V_{e-e}$  du système électronique est surestimée.
- Le Principe d'exclusion de Pauli [7], n'est pas pris en compte.

La seconde conséquence étant plus grave que la première. Fock [8], a proposé le principe d'exclusion de Pauli et dans ce cas la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [9], composée de spin orbitales mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_N) & \dots & \psi_N(r_N) \end{pmatrix} \quad (\text{I-18})$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$  est un facteur de normalisation [10].

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

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-19})$$

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

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

$$V_x(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) = \sum \delta_{\sigma_i \sigma_j} \psi_i(\vec{r}) \int \frac{\psi_j^*(\vec{r}') \psi_i^*(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3(\vec{r}') \quad (\text{I-20})$$

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 [11].

On trouve que la densité d'états d'un métal est nulle à la surface de Fermi ce qui est en totale contradiction avec l'expérience. Ce constat met en évidence un phénomène physique important négligé dans la théorie de Hartree-Fock : c'est la corrélation électronique.

Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

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

### I.6.1. Introduction :

Pour résoudre l'équation de Schrödinger avec  $N_e$  électrons, on doit utiliser des méthodes approximatives qui permettent de reproduire plus exactement les quantités physiques contenant plus d'informations.

Il existe une méthode plus moderne, probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permettant d'obtenir la densité électronique  $\rho$ . Cette méthode est basée sur le postulat proposé par Thomas [12], et Fermi [13], qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur.

Thomas et Fermi ont négligé les effets d'échange et de corrélation qui surgissent entre les électrons.

Cependant, ce défaut fut corrigé par Dirac [14], qui a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique.

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

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

L'énergie totale du système se constitue par :

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

Pour simplifier l'écriture de cette énergie totale, la théorie a fait une approximation très draconienne et représente l'énergie cinétique par l'énergie cinétique d'un gaz d'électron uniforme.

On sait que l'énergie cinétique par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement de la densité  $\rho$  des électrons donnés comme suit :

$$E_c = \frac{3(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \hbar^2 \rho^{\frac{3}{5}}}{10m} \quad (\text{I-21})$$

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

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn [15] :

un système composé de N électrons qui circulent dans un potentiel extérieur fixe  $V_{ext}$ .

#### I .6.3.1 Théorème 1 de Hohenberg et Kohn :

Hohenberg et Kohn ont représenté  $V_{ext}$  comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la densité des électrons  $\rho(\mathbf{r})$ , par conséquent la fonctionnelle de l'énergie s'exprime en fonction de  $\rho(\mathbf{r})$ .

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) \quad (\text{I-22})$$

Avec :

$$F_{HK} = T_e[\rho(\mathbf{r})] + V_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I-23})$$

$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$  : représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

$V_{ext}(\mathbf{r})$  : représente le potentiel externe agissant sur ces particules.

$V_{e-e}$  : est l'interaction électron-électron.

### I.6.3.2 Théorème 2 de Hohenberg et Kohn :

Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie  $E[\rho]$  est minimum quand une densité électronique quelconque  $\rho[r]$  correspond à la densité électronique de l'état fondamental.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{I-24})$$

Toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe  $V_{ext}$  peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système  $E(r)$  atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental.

Cependant, il reste un problème de taille à régler, comment réécrire une formulation analytique exacte de la fonctionnelle.

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

Puisqu'il existe une solution unique pour la densité de l'état fondamental, il ne manque plus que la façon de calculer cette densité. En 1965 Kohn et Sham [2] mettent alors en place une méthode pratique pour réaliser ce calcul de manière approchée.

L'idée géniale est de remplacer le système de particules réelles par un système équivalent à particules indépendantes, tel que dans l'état fondamental ces deux systèmes aient la même densité. Ainsi le système de départ est remplacé par un système fictif de particules indépendantes plongées dans un potentiel moyen. Le minimum d'énergie du système fictif de Kohn-Sham correspond à l'état fondamental souhaité pour lequel on obtient la densité associée.

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

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{I-25})$$

Les particules étant indépendantes, les fonctions d'ondes associées sont orthogonales et l'Hamiltonien est symétrique. La fonctionnelle de Kohn-Sham s'écrit :

$$F_{KS}(\rho) = T_{KS} + E_H(\rho) + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{I-26})$$

Avec  $T_{KS}$  L'énergie cinétique.

$$T_{KS} = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i(\mathbf{r}) | \frac{\nabla^2}{2} | \varphi_i(\mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |\vec{\nabla} \varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{I-27})$$

$E_H$  : L'énergie d'Hartree.

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')drdr'}{|r-r'|} \quad (\text{I-28})$$

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

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

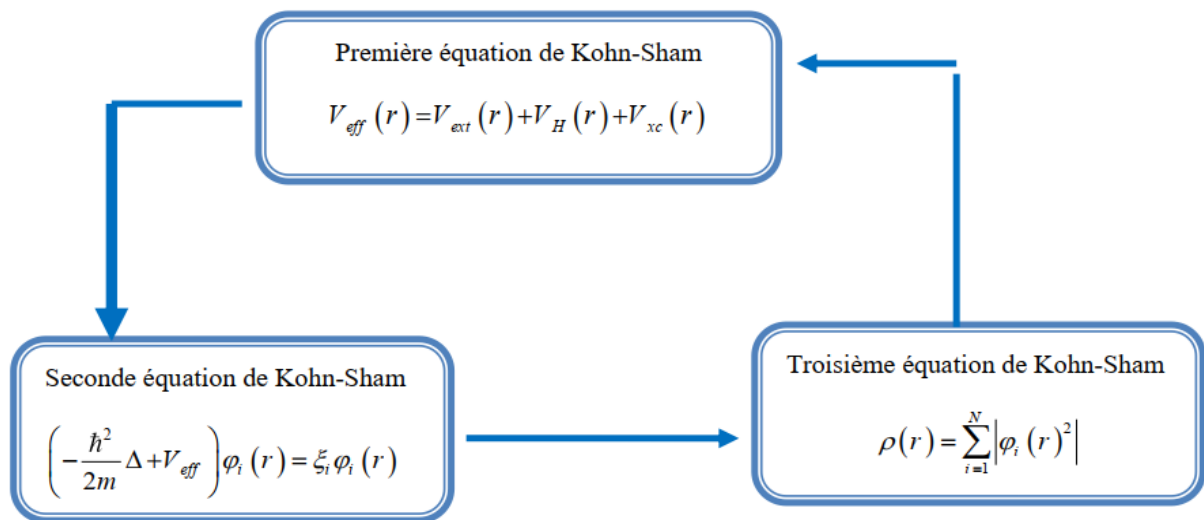
$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{eff} \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \xi_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I-29})$$

$$\text{Avec } V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (\text{I-30})$$

Et  $V_{xc}(\mathbf{r})$ : Le potentiel d'échange-corrélation qui est donné par :

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{I-31})$$

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



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

### I .6.5. Résolution des équations de Kohn-Sham :

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

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum C_{ji} \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I-32})$$

Où les  $\phi_i(\mathbf{r})$ : sont les fonctions de base et les  $C_{ji}$  les coefficients de développement.

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

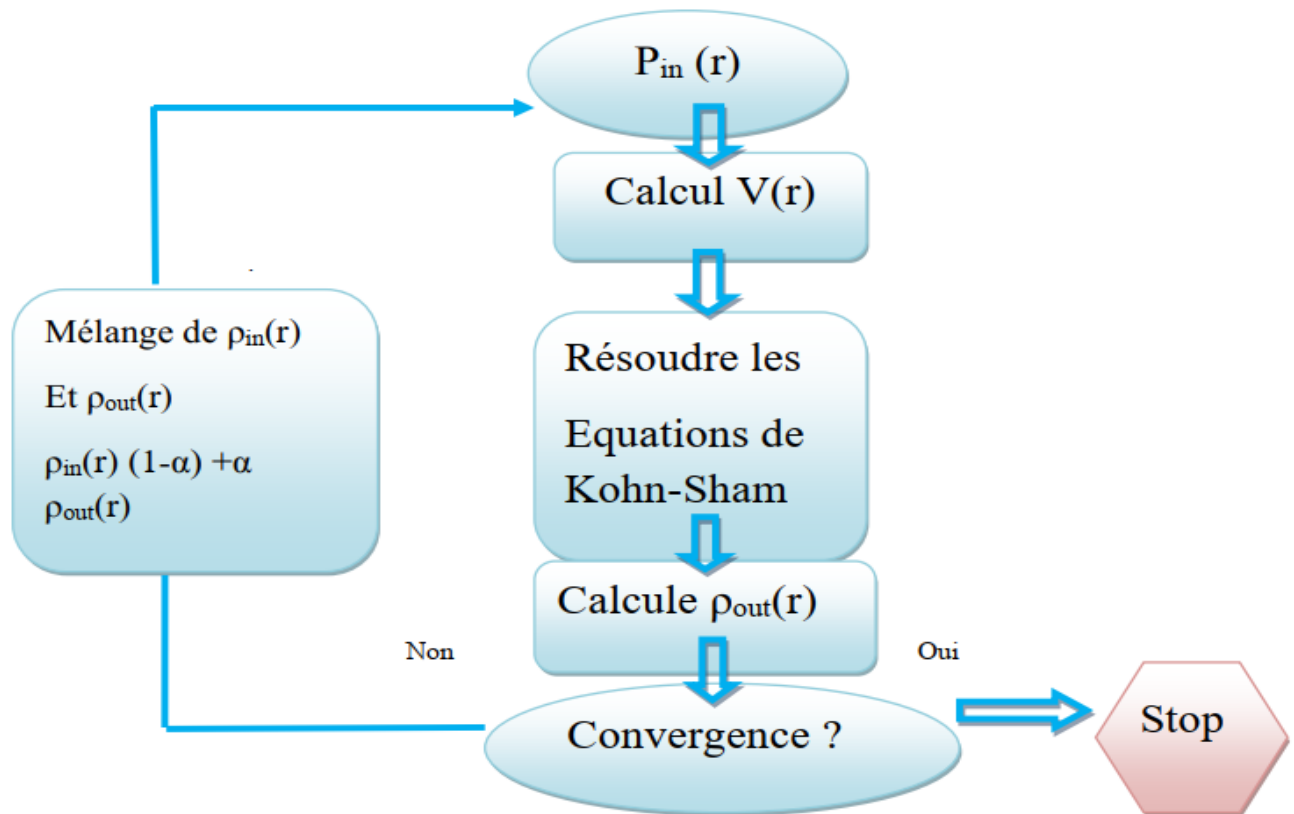
$$(\mathbf{H} - \xi_i \mathbf{S}) \mathbf{C}_i = \mathbf{0} \quad (\text{I-33})$$

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

Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (I-25). Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{I-34})$$

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



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

## I.7. Différents types de fonctionnelles :

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

### I.7.1. 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  $r_1$ . Le système est assimilé à un nuage d’électrons de densité constante fluctue assez lentement à l’intérieur du

système étudié, alors on suppose qu'elle est localement uniforme. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime selon l'équation suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (I-34)$$

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

Le potentiel d'échange-corrélation lui correspondant est :

$$V_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (I-35)$$

Enfin, le terme  $E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  de la relation (I-34) peut être approximé par une somme de deux contributions.

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

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_C^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (I-36)$$

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 [16] :

$$\varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (I-37)$$

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

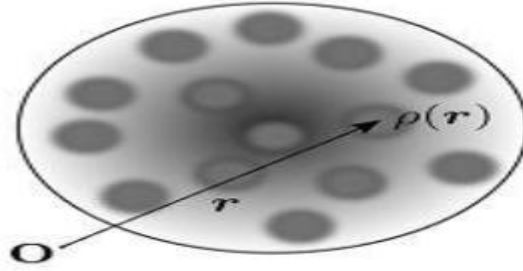
La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit à la LSDA. L'introduction du spin consiste à prendre en compte deux populations  $\rho(\uparrow)$  et  $\rho(\downarrow)$  dans la matrice de densité.

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

Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est définie par [17,18] :

$$\varepsilon_{XC}^{LSDA}[\rho\uparrow, \rho\downarrow] = \int \varepsilon_{XC}^{LSDA}(\rho\uparrow(\vec{r}), \rho\downarrow(\vec{r}))d\vec{r} \quad (I-38)$$

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



**Figure I-3 :** Illustration de l'approximation LDA : Le grand cercle représente le système réel considéré comme un gaz inhomogène de densité globale  $\rho$ . Les petits cercles représentent des volumes infinitésimaux remplis par un gaz homogène de densité locale  $\rho(r)$  égale à la densité  $\rho$  du système réel.

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

L'approximation du gradient généralisé (GGA Généralise 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 [19]. 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 :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{I-39})$$

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

L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA. À titre d'exemple ces dernières tendent à améliorer les énergies totales [20, 21]. Les volumes d'équilibre et les modules d'incompressibilité des métaux de transition sont en meilleur accord avec l'expérience en GGA qu'en LSDA, le cas du fer en est un bon exemple, où la structure cubique centrée est la plus stable contrairement aux résultats LSDA [22].

### I. 7.4. L'approximation mBJ (potentiel de Becke et Johnson modifié) :

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

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}}^2 + \mathbf{V}_{eff,\sigma}^{KS} \right] \varphi_{i,\sigma}(\vec{r}) = \xi_{i,\sigma} \varphi_{i,\sigma}(\vec{r}) \quad (\text{I-40})$$

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

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

$$\mathbf{V}_{eff,\sigma}^{KS} = V_{ext} + V_H + V_{xc,\sigma} \quad (\text{I-41})$$

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

Les fonctionnelles approximatives les plus généralement utilisées pour les solides sont l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation de gradient généralisée (GGA).

Bien que LDA et GGA sont des approximations fiables pour le calcul de nombreuses propriétés des solides liées à l'énergie de l'état fondamental, comme les constantes élastiques, La stabilité des différentes structures, le volume théorique et le module de compressibilité, elles ne sont pas toujours suffisantes pour une description correcte de diverses propriétés.

Telles que la structure de bandes pour beaucoup de semi-conducteurs et isolants. Récemment, Tran et Blaha ont proposé une approximation alternative pour améliorer le calcul du gap énergétique en modifiant le potentiel de Becke-Johnson. La fonctionnelle de Tran et Blaha [23] notée (mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que LDA ou PBE (la version du GGA pour les solides).

La forme de la version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [23] est comme suit :

$$\mathbf{V}_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = \mathbf{CV}^{BR}_{x,\sigma}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{I-42})$$

Avec :

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

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

$V_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} \left[ 1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)} \right]$  : est le potentiel de Becke-Roussel (BR). Le potentiel de Becke-Roussel est introduit pour minimiser le potentiel coulombien.  $x_\sigma(r)$  est déterminée par une équation non -linéaire impliquant  $\rho_\sigma(r), \nabla \rho_\sigma(r), \nabla^2 \rho_\sigma(r)$  et  $t_\sigma(r)$  . La fonction  $b_\sigma$  est donnée par :

$$b_\sigma = \left( \frac{x_\sigma^3 e^{-x_\sigma}}{8\pi\rho_\sigma} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I-43})$$

Le potentiel de Becke-Roussel proposé ici est à peu près équivalant au potentiel de Slater utilisé dans Beck et Johnson [24]. 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 [24].

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 :

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{cellule}} \int_{cellule} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I-44})$$

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

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

$\alpha = -0.012$  Sans dimension.

$\beta = 1.023 \text{ bohr}^{1/2}$  [9].

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

**Références:**

- [1] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. B864 .136 (1964).
- [2] W. Kohn et L.J. Sham, Phys. Rev. A1133. 140 (1965).
- [3] P. Kiréev. La physique des semiconducteurs. 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [4] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457(1927).
- [5] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [6] D.R. Hartree. Proc.Camb. Phil. Soc 24, 89-110 (1928).
- [7] W. Pauli Jr., Z. Phys. 31, 765 (1925).
- [8] V. Fock, Z.Phys.,126(1930), 62, 795 (1930).
- [9] J.C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [10] J.C. Slater, Phys. Rev. 34, 1293 (1929).
- [11] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, "Solid State physics", Saunders College (1976).
- [12] L. H. Thomas, Pro. Cambridge Philos. Soc. 23,542 (1927).
- [13] E. Fermi, Z. phys. 48, 73 (1928).
- [14] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc.26 ,376(1930).
- [15] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [16] P. A. M. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas -Fermi atom" Proc.
- [17] P.M. Marcus, Int. J. Quant. Chem. Symp.1, 567 (1967).
- [18] N. Elyashar and D.D. koelling, Phys. Rev. B 13, 5362 (1976).
- [19] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [20] J.P. P Perdew and al ,Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [21] J.P.P Perdew, J.A.Chevary, S.H.Vosko,K.A. Jackson, D.J. Singh,C. Fiolhais, Phys. Rev. B 48, 497(1993).

- [22] P. Bagno, O. Jepsen, O. Gunnarsson. Phys. Rev. B 40 (1989) 1997.
- [23] F. Tran and P. Blaha, phys. Rev. Lett 102, 226401 (2009).
- [24] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. chem. Phys.124. 221101. (2006).
- [25] F. Tran, P. Blaha and K. Schwarz, J. Phys. Condens. Mater 19, 196208 (2007).
- [26] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal properties (Vienna University of Technology, Austria, (2008).

## *Chapitre II*

---

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

---

## II.1. Introduction :

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

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

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

- ✓ Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [1,2], utilisables, par exemple, pour les bandes « d » des métaux de transition.
- ✓ Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [2,3] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- ✓ Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [4] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [5,6] applicables à une plus grande variété de matériaux.
- ✓ Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [7] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales « Muffin-Tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

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

En 1937, Slater [8] proposa comme base, les fonctions d'ondes planes augmentées pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basé sur la DFT.

L'idée de cette méthode (APW) est que la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- ❖ Des sphères « Muffin-Tin » (MT) (I) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons  $R_\alpha$ .

- ❖ Une région interstitielle restante (II) (l'espace vide).

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon  $R_\alpha$  entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisse[8].

En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères MT et ondes planes dans la région interstitielle Figure (II-1).

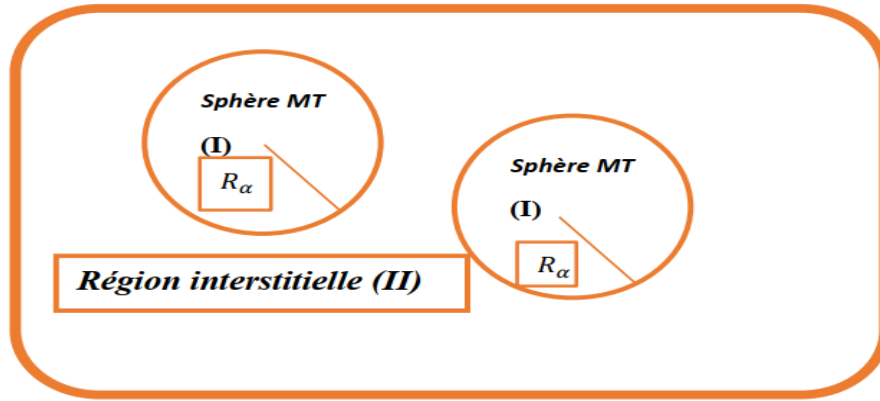


Figure II.1: Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle (II).

Alors la fonction d'onde  $\phi(r)$  est de la forme suivante :

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

$\Omega$  : Le volume de la cellule.

$R_\alpha$  : Représente le rayon de la sphère MT.

$C_G$  et  $A_{lm}$  : Les coefficients de développement.

$Y_{lm}$  : Les harmoniques sphériques.

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

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

$V(r)$  représente le potentiel Muffin-Tin, c'est la composante sphérique du potentiel dans la sphère et  $E_l$  est l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par cette équation sont

orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît à la limite de la sphère [7], comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

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

$U_1$  et  $U_2$  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 CG des ondes planes existantes dans les régions interstitielles.

Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

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

$J_l$  : La fonction de Bessel.

$R_\alpha$  : Est le rayon de la sphère, et l'origine est prise au centre 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 variationnelle 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  $U_1(R)$  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  $U_1(R)$  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 [9] et Anderson [8]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\phi(\mathbf{r})$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l(r)$ , donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

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

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

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

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

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

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-7})$$

$B_{lm}$  : Correspondent à la fonction  $\dot{U}_l(r)$ .

Comme dans la méthode APW, les fonctions FP-LAPW sont des ondes planes uniquement dans la zone interstitielle et les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de  $E_l$  comme suit :

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

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

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais avec une erreur sur les fonctions d'onde (la densité de charge) de l'ordre de  $O((E - E_l)^2)$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $O((E - E_l)^4)$  [10].

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

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

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

Pour de meilleurs résultats, il faut que le choix du paramètre d'énergie  $E_l$  soit au centre de la bande du spectre d'énergie, car comme on a déjà vu, les erreurs trouvées dans la fonction d'onde (la densité de charge) ainsi dans les bandes d'énergie sont de l'ordre de  $O((E - E_l)^2)$  et  $O((E - E_l)^4)$  respectivement.

On peut optimiser le choix du paramètre  $E_l$  en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de  $E_l$  et on sélectionne le paramètre qui donne l'énergie la plus basse. Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs autres en particulier dans les métaux alcalins, les terres rares, récemment les métaux de transitions et les actinides. La raison de cet échec est décrite dans la présence de haute couche et l'étendue de l'état du cœur (seulement connu comme état de semi-cœur) dans plusieurs éléments.

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

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

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

En résumant quelques avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW, on note :

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

## II.5. Construction des fonctions radiales :

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

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

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du *Cut-off* du moment angulaire  $l_{max}$  et pour la représentation du *Cutoff* -  $G_{max}$  des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon  $R_{M.T}$ . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces *Cut-off*, tels que  $R_{M.T} G_{max} = l_{max}$ , ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour  $R_{M.T} G_{max}$ , compris entre 7 et 9. ceci est un résultat de la valeur de  $l_{max} \approx 8$ .

On note aussi qu'il y a deux types de fonctions radiales : les fonctions radiales non relativistes et les fonctions radiales relativistes.

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

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

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

Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

- ✚ L'usage des fenêtres d'énergies multiple.
- ✚ L'utilisation d'un développement en orbitales locale [11].

### II.6.1. Les fenêtres d'énergie multiple :

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtre dont chacune correspond à une énergie  $E_l$ . Cette procédure de traitement est illustrée dans la figure (II-2).

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

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère.

Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence [12].

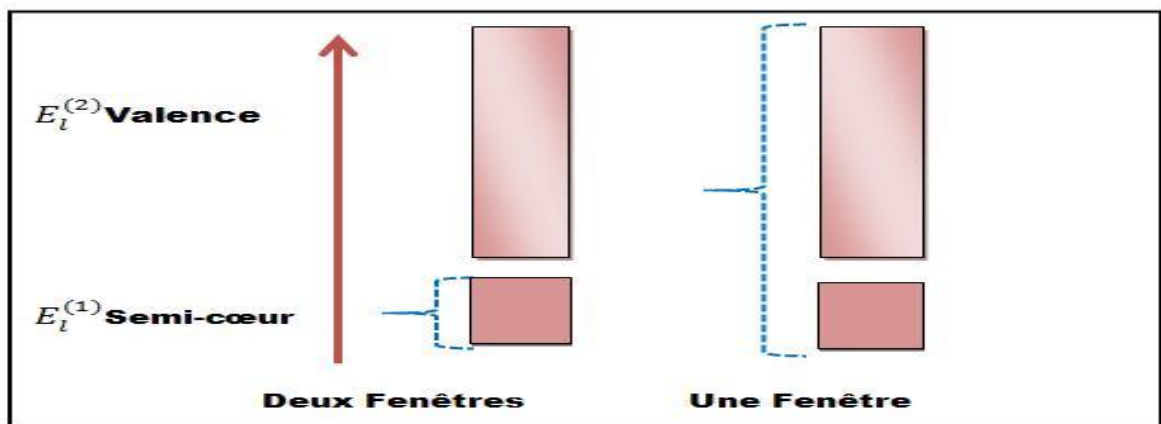


Figure. II.2 : Les fenêtres d'énergies multiples.

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

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. Takeda [13], Smrcka [14], Petru [15], Schanghnessy [16] et Singh [17] proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales. Les dérivés de ces fonctions par rapport à l'énergie sont égaux,

mais les énergies de linéarisation correspondantes sont différentes. La fonction propre à la forme suivante :

$$\varphi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad (\text{II-9})$$

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

### II.6.3. Méthode LAPW+LO :

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie Singh [17] 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 :

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

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.

### II.6.4. Méthode APW + LO :

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

Sjösted, Nordström et Singh [18] 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 linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

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

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

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r})] & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II-11})$$

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

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \mathbf{0} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(\mathbf{r}, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(\mathbf{r}, E_l)] Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II-12})$$

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.

## II.7. Le code WIEN2k :

### II.7.1. Description générale du code de simulation de code WIEN2k :

Le code de simulation WIEN2k est un programme informatique écrit en Fortran permettant d'effectuer de calculs quantiques sur les solides périodiques dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) basée sur la méthode FP-LAPW. A l'origine, WIEN2k a été développé à l'institut de Chimie des Matériaux à l'université Technique de Vienne (Autriche) en 1990 par Blaha [19] et ses collaborateurs. Dans les années qui suivirent, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour et des versions du code WIEN original ont été développées (appelées, selon l'année de leur parution, WIEN93, WIEN95 et WIEN97).

Dans nos travaux, Nous avons utilisé la version WIEN2k (année 2000) qui a subi une amélioration notable a fin de calculer Plusieurs propriétés des matériaux, parmi lesquelles :

- Les bandes d'énergies, la densité des états.
- L'énergie totale, les optimisations de structure.
- La densité d'électrons, la densité de spins.
- La polarisation des spins (structures Ferro-, antiferromagnétique ou autres),  
couplage spin-orbite.
- Les propriétés optiques.

### II.7.2. L'algorithme du Wien2k :

L'organigramme du code WIEN2k est consisté en différents programmes indépendants représentés schématiquement dans la (Figure.III.3) , notant que ces programmes indépendants sont liés par le *C-SHELL SCRIPT*, où ils peuvent être exécutés, en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul se résume en trois étapes :

#### II.7.2.1. Initialisation :

L'initialisation est la première étape de calcul, et elle consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux. On commence dans un sous-répertoire correspondant à notre cas (de matériau étudié) et on définit la structure dans **cas.struct**. On peut effectuer l'initialisation par la commande de ligne **init\_lapw**, qui exécute la suite de sous-programmes suivants :

- **NN** : un sous-programme permettant de vérifier les distances entre les plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.
- **LSTART** : il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.
- **SYMMETRY** : est un programme permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.
- **KGEN** : génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B.). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1ère Z.B.

➤ **DSTART** : produit une densité initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou ‘self-consistent’) par une superposition de densités atomiques produites dans le sous-programme LSTART.

### II.7.3. Calcul SCF (cycle auto-cohérent) :

*Dans cette étape, les énergies et les densités électroniques de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force), Le cycle SCF peut être invoqué par la commande de ligne run\_lapw, est constitué de cinq sous-programmes :*

- **LAPW0** : est un sous-programme qui calcule le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb  $V_C$  et du potentiel d'échange et corrélation  $V_{XC}$  ; il utilise la densité d'électrons totale comme input. LAPW0 divise l'espace en une sphère MT (muffin-tin) et une région interstitielle, et calcule le potentiel d'échange et corrélation numériquement.
- **LAPW1** : est un sous-programme qui trouve les bandes de valence (les valeurs propres et les vecteurs propres) par une méthode de diagonalisation ; cette dernière consomme la plus grande partie du temps de calcul.
- **LAPW2** : il calcule les densités électroniques de valence et l'énergie du niveau de Fermi à partir des vecteurs propres.
- **LCORE** : calcule les états du cœur de la partie sphérique du potentiel.
- **MIXER** : est un sous-programme qui effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

### II.7.4. Détermination des propriétés :

Une fois le calcul auto-cohérent est achevé, les propriétés physiques de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées à l'aide des programmes :

- **OPTIMIZE** : détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer les paramètres du réseau, le module de compressibilité  $B(\text{GPa})$  et sa dérivé  $B'$ .
- **TETRA** : calcule la densité d'état totale et partielle.
- **SPAGHETTI** : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.

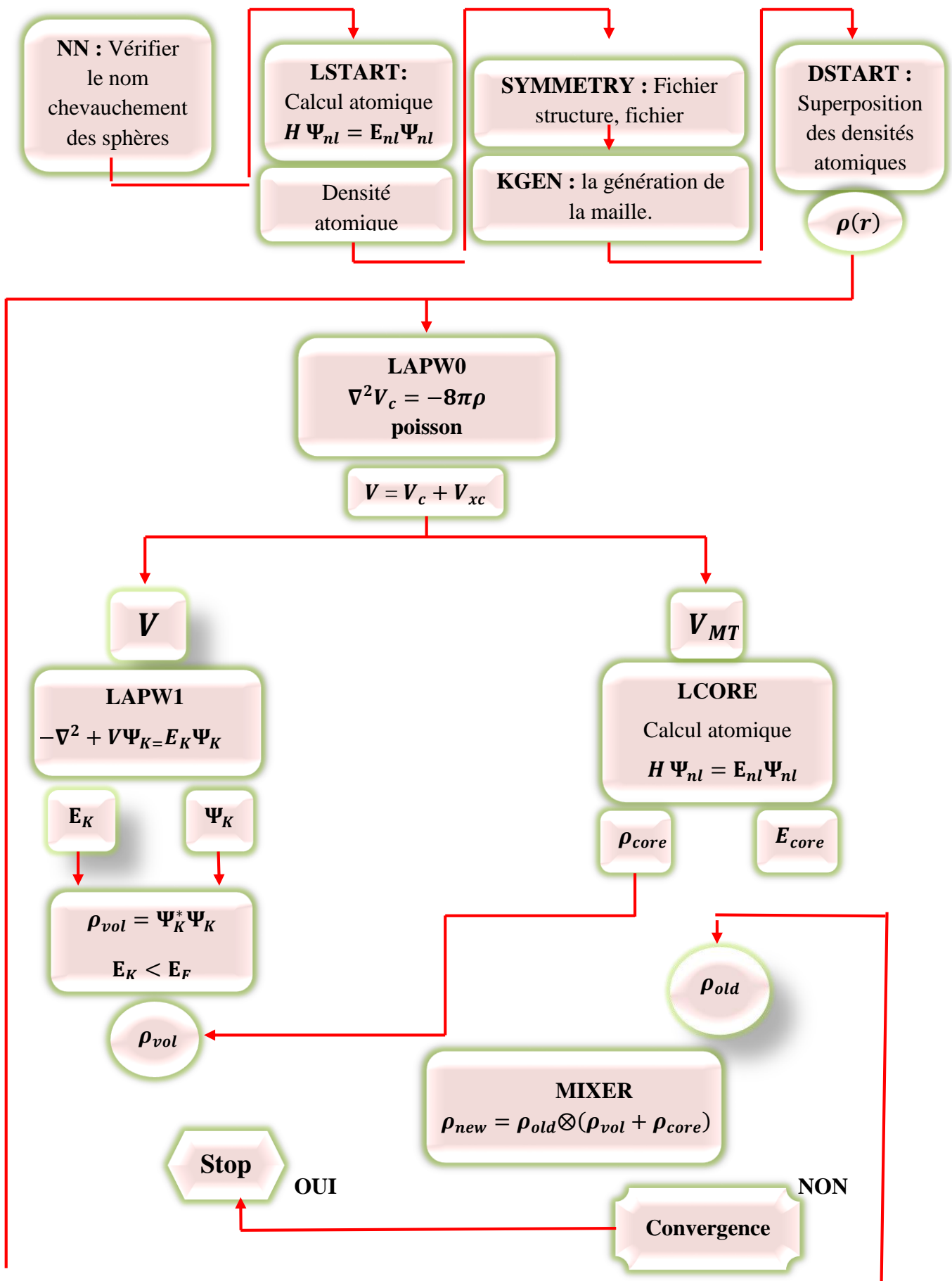


Figure II-3 : L'organigramme des programmes du code WIEN2K

**Références :**

- [1] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928).
- [2] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [3] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [4] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [5] J. Koringa, Physica 13, 392 (1947).
- [6] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [7] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [8] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 2041(1975).
- [9] D. D. Koelling and G.O. Abrman, J. Phys.F5,2041(1975).
- [10] M. B. Kanoun, Thèse de doctorat, université de Tlemcen (2004).
- [11] D. Singh, L. NORDSTRÖM Planewaves, pseudopotentials and the LAPW- method, Springer, ISBN 0-387-29684-0. 2ème Edition, (2006).
- [12] T. Takeda, J. Phys. F 9, 815 (1979).
- [13] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [14] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34, 694 (1984).
- [15] J. Petru and L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 35, 62 (1985).
- [16] G. R. Evans, M. I. Drby, J. Phys. F 14, 1671 (1987).
- [17] D. J. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [18] E. Sjösted, L. Nordström, D. J. Singh, Solid State Commun 15,114 (2000).
- [19] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).

# *Chapitre III*

---

*Stockage de l'hydrogène et les  
hydrures de métaux de transition*

---

### III.1.Introduction :

Depuis le début du XXI<sup>e</sup> siècle, l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique représente une alternative prometteuse, pour remplacer les combustibles fossiles. Il permet d'une part, de réduire les émissions de gaz à effet de serre, et d'autre part de construire une réserve en énergie inépuisable. L'hydrogène se trouve partout dans la nature (eau, biomasse, fossiles ...). Cependant, l'hydrogène n'est pas une source primaire, mais un vecteur d'énergie, alors il doit être produit par une autre source primaire. L'hydrogène est produit par reformage à partir des combustibles fossiles (pétrole, charbon ...) ou par dissociation de l'eau (électrolyse), ensuite, il peut être utilisé pour alimenter une pile à combustible ou être brûlé directement dans un moteur à combustion interne.

Entre ces deux étapes, l'hydrogène a besoin d'être stocké de façon dense et sécuritaire. Le stockage représente donc une étape importante pour le développement de l'hydrogène. Plusieurs techniques ont été utilisées, hydrogène liquide, hydrogène sous pression, et jusqu'à présent aucune de ces techniques n'a été satisfaisante, alors on doit se tourner vers d'autres techniques plus rentables comme le stockage solide de l'hydrogène dans les hydrures métalliques. Mais avant d'entamer la question de stockage de façon détaillée, nous voulons tout d'abord, mettre en avant les atouts et les avantages qu'offre l'hydrogène comme carburant par rapport aux sources utilisées actuellement.

### III.2. Pourquoi l'hydrogène ?

L'intérêt immense suscité par l'hydrogène vient du fait qu'il a le meilleur rapport énergie/poids de tous les combustibles (pouvoir calorifique, PCI, de 120 MJ/kg contre 45 MJ/kg pour l'essence) d'une part, d'autre part c'est un carburant propre, sa combustion dans une pile à combustible génère de l'eau pure.

Il s'agit d'un gaz non toxique, hautement inflammable (son domaine d'inflammabilité dans l'air est compris entre 4 % vol. et 75 % vol.) Il est le plus léger des gaz (14 fois plus légers que l'air), il se dissipe rapidement, ce dernier caractère lui confère une utilisation sécuritaire. En cas de fuite, l'hydrogène se répartit rapidement dans l'air ce qui présente moins de risques d'accumulation dans un local aéré.

En plus de son caractère sécuritaire et efficace, l'utilisation de l'hydrogène comme source alternative dans les sociétés actuelles représente un moteur de développement économique surtout dans les zones éloignées. En fait, l'hydrogène peut être produit de sources diverses et abondantes (eau, biomasse, vent, etc.), ce qui permet une grande indépendance en termes de

zones d'approvisionnements et une distribution mieux équilibrée des ressources. Ces atouts devraient en entraîner entre autres une disponibilité régulière et un prix stable.

En résumé, les avantages qu'offre l'hydrogène en font un vecteur d'énergie attrayant pour différentes applications stationnaires et mobiles. Cependant, il ne s'agit pas d'un combustible à usage simple. Des mesures de précautions sont indispensables lors de sa manipulation. C'est pourquoi un stockage efficace est une étape essentielle du développement de l'hydrogène pour qu'il puisse être consommé par l'utilisateur en toute sécurité [1].

### III.3. Stockage d'hydrogène :

L'hydrogène est l'un des éléments les plus abondants sur terre et sa combustion avec l'oxygène fournit une quantité de chaleur plus de deux fois supérieure aux ressources énergétiques conventionnelles. De plus, sa combustion n'induit aucune émission de  $CO_2$ .

Ces avantages le présentent donc comme un vecteur hautement énergétique, propre et renouvelable qui peut être utilisé dans les piles à combustible, les moteurs à combustion interne ou encore dans les batteries Ni-MH. Toutefois, son utilisation est limitée par des problèmes de production et de stockage.

Le stockage de l'hydrogène est également au centre d'une recherche intense, Il existe trois méthodes pour ce stockage :

- ✚ Le stockage à l'état gazeux. L'hydrogène est comprimé à des pressions de 700 bars dans des bouteilles lourdes et volumineuses.
- ✚ Le stockage liquide qui nécessite des températures de refroidissement très basses (*i.e.* 20K). Cette méthode induit des coûts de liquéfaction importants et un phénomène d'évaporation appelé boil-off.
- ✚ Le stockage solide ou l'hydrogène interagit via des liaisons fortes (chimisorption) ou des liaisons faibles (physisorption) avec un solide.

Chacune des trois méthodes présente des avantages et des inconvénients en fonction de l'application visée. Par exemple, les stockages gazeux et liquide sont affectés par une faible capacité volumique de stockage et des problèmes de sécurité. Cependant, ces technologies avancées sont déjà utilisées pour des applications aérospatiales ou encore dans les laboratoires (bouteille). Le stockage solide, étudié plus récemment, présente de gros avantages en termes de capacité volumique et de sécurité.

Trois processus se distinguent pour stocker l'hydrogène à l'état solide :

- ✓ L'adsorption du gaz à la surface de matériaux poreux.

- ✓ La décomposition réversible d'hydrures chimiques (liaisons iono-covalentes).
- ✓ l'insertion d'atomes d'hydrogène au sein d'un réseau métallique (formation d'hydrure métallique).

Parmi les applications du stockage à hydrogène, la batterie à hydrogène qui utilise l'ossature d'un modèle autoporté standard, mais qui est équipée d'un moteur à hydrogène, le protocole a résolu le problème de stockage du carburant en misant sur la forme solide de l'hydrogène. Il offre une autonomie de trois à quatre heures de tonte.



**Figure III .1:** Exemple d'un moteur de voiture hybride, et une tondeuse à gazon électrique [2].

Le deuxième exemple sera sur le moteur à hydrogène, si on devrait résumer en une phrase comment fonctionne nous dirons qu'il s'agit d'un moteur électrique qui marche avec du carburant non polluant. Au lieu de recharger une batterie avec une prise on la remplit avec un liquide. C'est pour cela qu'on appelle le système pile à combustible (c'est une pile qui fonctionne avec du combustible qui se consomme et disparaît du réservoir). En fait, la seule différence avec un moteur électrique se situe au niveau de la batterie. Il faut donc noter que la pile se vide de sa substance contrairement à une batterie lithium ou même à plomb [2].

### III.4. Les propriétés physico-chimiques de l'hydrogène :

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

Propriété	Valeur numérique
Nom ,Symbole, Numéro atomique	Hydrogène , H ,1
Masse atomique	1,0079 g/mol
Température de solidification	14 K
Température d'ébullition	20,3 K
Température critique	33,3 K
Densité gazeuse à 20,3K	1,34 kg/Nm <sup>3</sup>
Densité gazeuse à 273K	0,08988 kg/Nm <sup>3</sup>
Densité liquide à 20,3K	70,79 kg/m <sup>3</sup>
Pouvoir calorifique inférieur (PCI)	120 MJ/kg
Pouvoir calorifique supérieur (PCS)	142 MJ/kg
Energie d'évaporation	445 kJ/kg
Energie théorique de liquéfaction	14112 kJ/kg
Chaleur spécifique Cp	14,3 kJ/kg K
Chaleur spécifique Cv	10,3 kJ/kg K
Température d'auto inflammation dans l'air	858 K
Température de flamme dans l'air à 300K	2318 K
Limites d'inflammabilité dans l'air	4 – 75 (% vol)
Limites de détonation dans l'air	13 – 65 (% vol)
Energie d'inflammation	0,020 mJ
Electronégativité (Pauling)	2,1
Coefficient de diffusion dans l'air	0,61 cm/s
Vitesse de flamme dans l'air	260 cm/s
Vitesse de détonation dans l'air	2,0 km/s

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

### III.5. Propriétés des Méthodes de stockage d'hydrogène :

- ❖ Stockage du gaz d'hydrogène à haute pression : le stockage s'effectue dans des cylindres de composite très légers mais très résistants aux hautes pressions, ce mode de stockage se

fait à la température ambiante et haute pression (80MPa), il se caractérise par une densité volumique  $\rho_v = 13 \text{ KgH}_2/\text{m}^3$  et une densité massique environ 13% (en masse de  $\text{H}_2$ ).

❖ Stockage d'hydrogène à l'état liquide dans des réservoirs à basse température : il se caractérise par une vitesse de libération d'hydrogène très lente, le stockage se fait à  $T = -252^\circ\text{C}$  et  $P = 1\text{bar}$ ,  $\rho_v = 70.8 \text{ KgH}_2/\text{m}^3$  et une capacité massique élevée de 100%.

❖ Adsorption d'hydrogène (Physisorption) : l'adsorption se fait par diffusion de gaz d'hydrogène sur une surface assez large de métal comme le carbone.

Cette méthode de stockage d'hydrogène se caractérise par la facilité de restitution de l'hydrogène stocké, mais les densité volumique et massique de l'hydrogène sont très faibles.  $\rho_v = 20 \text{ KgH}_2/\text{m}^3$  et  $\rho_m = 4\%$  (en masse de  $\text{H}_2$ ).

❖ Absorption de l'Hydrogène dans les sites interstitiels des hydrures de métaux : les atomes H s'insèrent dans les trous de la structure cristalline du métal, l'hydrure du métal s'obtient sous les conditions normales de pression et de température (1bar, 298°K), et la réaction est très réversible. Les capacités de stockage de ce mode :

$$\rho_v = 150 \text{ KgH}_2/\text{m}^3 \text{ et } \rho_m = 2\% .$$

❖ Stockage dans les composés complexes : ces composés absorbent de l'hydrogène en grande quantité (ex :  $(\text{AlH}_4)^-$  ou  $(\text{BH}_4)^-$ ), la désorption de l'Hydrogène absorbé s'effectue à haute température et son adsorption se passe sous haute pression, la réversibilité de ces réactions n'est pas bien établie. Les caractéristiques de ce mode de stockage sont :

$$T > 100^\circ\text{C}, P = 1\text{bar} \quad \rho_v = 150 \text{ KgH}_2/\text{m}^3 \text{ et } \rho_m < 18\% .$$

\*Il existe aussi le stockage d'hydrogène par le mélange de métaux et de composés complexes avec de l'eau, où se produit une oxydation des métaux par l'eau, les capacités de stockages :  $\rho_v > 150 \text{ Kg.H}_2/\text{m}^3$  et  $\rho_m < 40\%$

\* L'Hydrogène peut être stocker sous d'autres formes :

nanotubes de carbone (nanostructures de carbone), les structures nano poreuse (zéolites), MOF (métal-organic -frameworks), glaces sphères.. .... [4].

Où :  $\rho_m$  est la densité gravimétrique d'un hydrure (exprimée en %), elle représente sa capacité massique de stockage d'hydrogène .

Pour un hydrure de composition  $A_xB_yH_z$  sa densité gravimétrique est donnée par :

$$\rho_v = \frac{zm_H}{xm_A + ym_B + zm_H} , \text{ où } m_H, m_A, m_B \text{ sont respectivement les masses molaires des}$$

éléments H, A, B et z, x, y sont le nombre d'atomes de chaque élément dans la composition de l'hydrure.

$\rho_v$  est la densité volumique de l'hydrure exprimée en masse d'hydrogène emmagasinée dans un volume d'hydrures.

### III.6. Classes de stockage d'hydrogène dans les matériaux :

Il existe deux classes de stockage d'hydrogène :

-Les hydrures de métaux où l'hydrogène peut être libéré facilement en dessous de 100°C, mais leur capacité massique de stockage est insuffisante(1,5 à 2,5 %).

-Les hydrures de métaux complexes qui peuvent stocker des quantités importantes d'hydrogène (plus de 18% pour  $BeH_2$  ), mais ceci se passe à des températures très élevées et ces hydrures se caractérisent par un cycle d'absorption/désorption très lent. Parfois, il est nécessaire de doper l'hydrure pour résorber son hydrogène, en 1996 Bagdanovic et Schwickardi montrèrent que la décomposition de  $NaAlH_4$  peut être favorisée avec la température, par la présence de  $TiCl_3$  [5]. Les éléments légers tel que Li, B, Na, Al forment des hydrures ioniques stables qui engrangent des quantités importantes d'hydrogène, environ 18% en masse d'hydrogène pour  $LiBH_4$  [6].

Le stockage de l'hydrogène dans les métaux, alliages et les structures cristallines se passe après la dissolution des molécules  $H_2$  , il dépend des emplacements qu'occuperont les atomes d'hydrogènes et de la manière avec laquelle ils seront occupés.

En général le nombre de site interstitiels dans une structure donnée dépasse le nombre d'atomes d'hydrogène susceptibles d'être emmagasinés. Il est important de comprendre les sites préférentiels qu'occuperont les atomes d'hydrogène dans les structures métalliques pour améliorer les capacités de stockage. Jacob et al[7] et Giessen et Riestères [8] s'accordent à dire que l'occupation des sites interstitiels est déterminée par la température de formation d'un hydrure donnée. D'autre part Westlake[9] et Magee et al.[10] déclarent que le trou d'insertion doit avoir un rayon d'au moins de 0,4 Å et la distance interatomique H-H doit être d'au moins 2,1Å. Ces conditions permettent de prédire les sites préférentiels que l'hydrogène peut occuper.

Les atomes d'hydrogène ne peuvent pas être considérés comme des sphères rigides de rayon fixe car ils n'ont pas de symétrie sphérique à cause de la direction de la liaison et la polarisation, pour ceci la taille du site n'est pas standard et il y a plusieurs méthodes et modèles qui déterminent les sites où les atomes d'hydrogène seront logés dans la structure du métal ou l'alliage ou l'intermétallique.

Pour avancer mieux vers la compréhension des facteurs qui limitent la capacité d'absorption d'hydrogène, il faut avoir un aperçu sur les facteurs qui déterminent les sites préférentiels d'emménagement de l'hydrogène. L'étude de la structure électronique et le calcul de l'énergie totale de l'hydrure permettent d'identifier les positions probable des atomes d'hydrogène, on utilise aussi la fonction de localisation électronique(ELF) pour repérer les positions dans une structure donnée.

Ex : \* H occupe la position 2d dans ZrNiAl avec l'hydrure de composition ZrNiAlH<sub>0.666</sub>.

\* H occupe la position 4h dans LaNiIn avec l'hydrure de composition LaNiInH<sub>1.333</sub>.

### III.7. Les métaux de transitions :

#### III.7.1.Présentation :

Les 38 éléments chimiques [11] de numéro atomique 21 à 30, 39 à 48, 72 à 80 et 104 à 112 sont communément appelés les métaux de transition. Ce nom provient de leur position dans le tableau périodique des éléments, qui représente l'addition successive d'un électron dans l'orbitale d des atomes lorsqu'on passe de l'un à l'autre à travers la période. La figure (III.2) présente le tableau périodique avec en accentuation par la couleur mauve les éléments de transition.

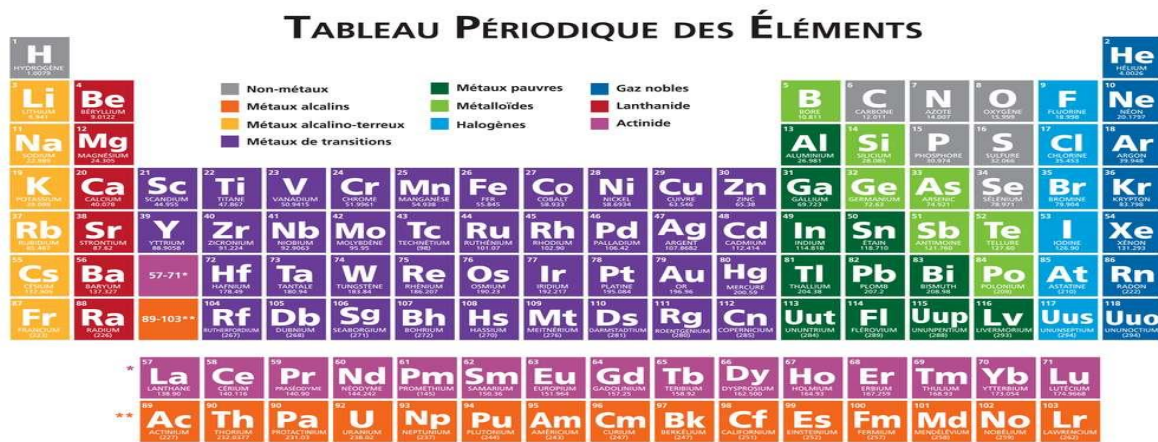


Figure III. 2 : Le tableau périodique des éléments. Les métaux de transition sont montrés en couleur mauve.

#### III.7.2. Configuration électronique :

Du Scandium au Zinc, les éléments du bloc d remplissent progressivement leur orbitale d à travers la série [12]. À l'exception du cuivre et du chrome, tous les éléments du bloc d ont deux électrons dans leur orbitale extérieure s, même les éléments avec un orbital d incomplet. Ceci est inhabituel car normalement les orbitales plus basses sont remplies avant les orbitales extérieures, mais dans ce cas les orbitales (n+1) s des éléments sont à un niveau

d'énergie plus faible que les orbitales nd. Comme les atomes sont toujours dans leur état énergétique le plus stable, les orbitales (n+1) s sont remplies d'abord.

Le cuivre et le chrome possèdent un seul électron dans leur orbitale extérieure s à cause de la répulsion électronique. Partager un électron entre les orbitales s et d est plus stable énergiquement que d'avoir deux électrons dans l'orbitale extérieure.

### III.7.3. Propriétés de métaux de transition :

Les métaux de transition ont en général une densité ainsi qu'une température de fusion et de vaporisation élevées sauf ceux du groupe 12, qui ont au contraire un point de fusion assez bas : le mercure est ainsi liquide au-dessus de  $-38,8^{\circ}\text{C}$  et le copernicium serait peut-être même gazeux à température ambiante. Ces propriétés proviennent de la capacité des électrons de la sous-couche d à se délocaliser dans le réseau métallique. Dans les substances métalliques, plus le nombre d'électrons partagés entre les noyaux est grand, plus grande est la cohésion du métal [12].

Ils possèdent des caractéristiques intéressantes pour l'industrie, la construction et la vie quotidienne :

- Ils sont beaucoup plus rigides que les métaux du groupe 1 et 2.
- Ce sont de bons conducteurs thermiques et électriques.
- Ils peuvent former des alliages entre eux.
- Ils possèdent de nombreux états d'oxydation.
- Ils forment des composés colorés.
- Certains sont de bons catalyseurs.

### III.8. Les hydrures :

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

Environ 50 des métaux du tableau périodique des éléments chimiques peuvent absorber des quantités importantes d'hydrogène [13], donc il est possible de choisir le matériau dans lequel seront imbriqués les atomes d'hydrogène.

A titre d'exemple, le nombre d'atomes d'hydrogène /cm<sup>3</sup> dans le dihydrure de vanadium est  $11.4 \times 10^{22}$  soit l'équivalent du double dans l'hydrogène solide à 4.2°K [14] et la densité volumique de l'hydrogène emmagasiné dans les métaux est de 60% plus élevée que celle de l'hydrogène liquide [15].

L'inconvénient est qu'en général ces hydrures de métaux sont lourds et couteux par rapport à la quantité d'hydrogène emmagasinée et leurs structures cristallines est généralement complexe, enfin le potentiel d'insertion dépend de certains facteurs comme la taille et la forme du trou d'insertion, la nature chimique des atomes environnants et les distances entre les atomes d'hydrogènes et leurs voisins.

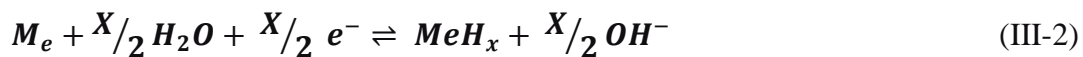
### III.8.1. Etapes de la formation des hydrures :

Beaucoup de métaux et alliages réagissent avec l'Hydrogène pour former des hydrures de métaux suivant deux voies possibles d'hydrogénation des métaux [16] :

\*chimisorption par dissociation de la molécule H<sub>2</sub>.



\*\*transformation électrochimique de l'eau



où:  $M_e$  est un métal, solution solide ou un composé intermétallique.

$MeH_x$  est un hydrure ; x est le rapport entre le nombre d'atomes d'Hydrogène et celles du métal.

Les atomes d'hydrogène occupent des sites vides dans la maille hôte du métal, ainsi

deux sortes de phases d'hydrures peuvent être obtenues :

- i)  $\alpha$ -phase où l'hydrogène est absorbé en quantité limitée.
- ii)  $\beta$ -phase où l'absorption de l'hydrogène est saturée.

Dans la plupart des cas cette réaction est exothermique et réversible et l'hydrogène emmagasiné est libéré par davantage de chauffage.

L'évolution de la réaction de la molécule d'hydrogène H<sub>2</sub> avec un matériau menant à la formation d'un hydrure apte à emmagasiner de l'hydrogène. On peut résumer les étapes et les phases de formation des hydrures de métaux (Fig III-2) comme suit :

- La molécule de l'hydrogène s'approche de la surface du métal.
- Interaction de la molécule H<sub>2</sub> avec le métal par les forces de Van Der Waals (état de physisorption) .

- Dissociation de la molécule de l'Hydrogène (chimisorption).
- Diffusion des atomes H dans les couches localisées sous la surface du métal.
- Phase (a) : formation de solutions solides de l'hydrogène.
- Phase (b) : formation de l'hydrure.

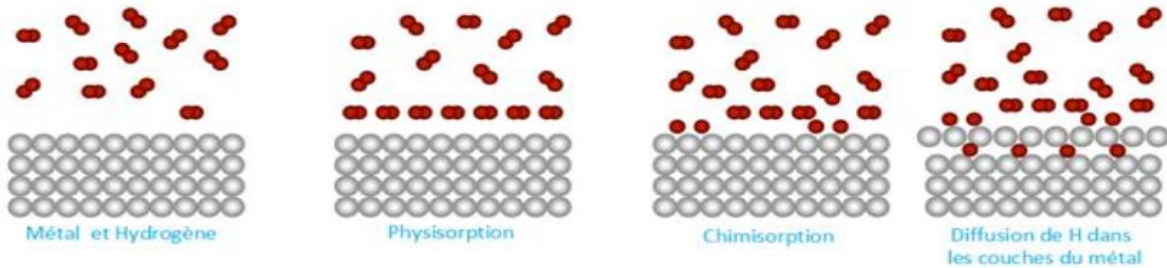


Fig III-3: Absorption de l'hydrogène par un métal [4].

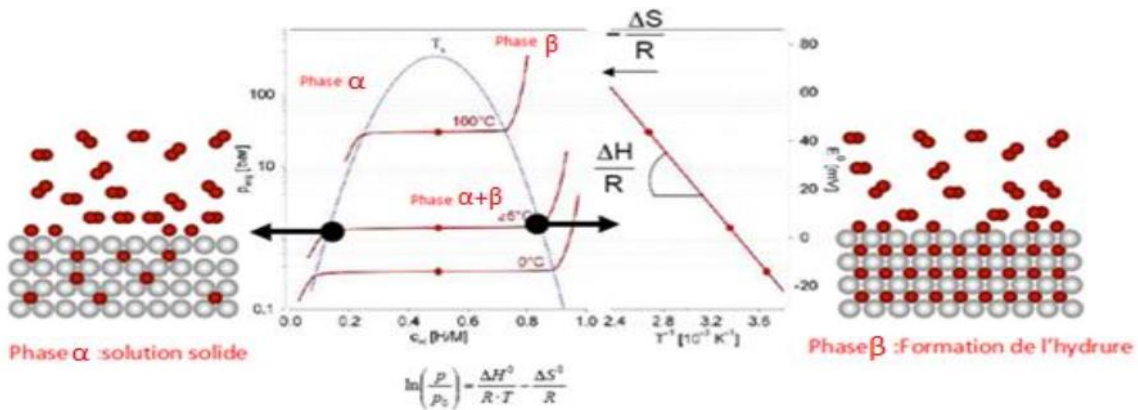


Fig III-4 : Formation d'hydrures lors de l'absorption de l'hydrogène par des composés intermétalliques. [4]

La figure (III-4) représente :

❖ A gauche, la formation d'hydrures de composés intermétalliques par l'absorption d'hydrogène en fonction de la pression et à température constante. Sur chaque courbe, isothermique, on distingue trois parties à savoir : la phase- $\alpha$  qui correspond à une solution solide de l'hydrogène, la phase- $\beta$  qui est celle de la formation de l'hydrure. enfin, entre ces deux phases on trouve un plateau caractérisant la région où coexistent les deux phases précédentes, c'est la phase  $\alpha + \beta$  , le sommet de ces plateaux correspond à la température critique  $T_c$ .

❖ A droite, la construction de Van't Hoff, dont l'équation :

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} - \frac{\Delta S}{R} \tag{III-3}$$

Cette équation donne la relation de la pression du gaz à l'équilibre avec son enthalpie  $\Delta H$  et son entropie  $\Delta S$ .



Dans les hydrures de métaux de transitions, l'appartenance de la charge de l'atome de l'hydrogène dans l'interaction Hydrogène-Métal est ambiguë entre le métal et l'hydrogène lui-même, la mobilité de l'hydrogène et son comportement magnétique mènent le considérer comme un proton  $H^+$ .

Papaconstantopoulos et Switendick [19] notèrent l'importance du procédé self consistant de la densité de charge et du potentiel dans les calculs ab initio pour comprendre les structures électroniques des hydrures sans tenir compte de leurs énergies de formation.

Miedema et al. [20] utilise une corrélation empirique pour déduire la loi de la « stabilité réversible » qui stipule que : « plus l'alliage est stable, moins est la stabilité de l'hydrure qu'il forme », i.e. que les liaisons fortes, Métal-Métal, brisées dans l'alliage stable sont remplacées lors de l'insertion de l'hydrogène par des liaisons, faibles, Métal-Hydrogène dans l'hydrure formé, qui est par ailleurs moins stable.

Smithson et al. ont étudié les énergies de formation à travers leurs structures électroniques, en développant des calculs de DFT se basant sur l'approximation de la densité locale (LDA)[21] pour trouver le minimum de l'énergie totale puis pour les cas connus pour leurs caractère magnétique des calculs spin- polarisé se basant sur l'approximation de la densité de spin locale (LSDA) pour évaluer l'importance de la polarisation du spin dans l'énergie de formation des hydrures de métaux de transition 3d dans des structures type NaCl et type CaF<sub>2</sub>, des exceptions ont été révélées pour Fe, Co et Ni impliquant le fait que l'introduction du spin dans les calculs n'influence pas sur leurs énergies de formation.

Les atomes d'Hydrogène occupent les sites interstitiels dans les composés de structure MH, MH<sub>2</sub> et MH<sub>3</sub> des positions octaédrales ou tétraédrales ou une combinaison des deux types de trous interstitiels, pour cela encore ces hydrures sont appelés : « hydrures interstitiels ». L'Hydrogène attire du métal une charge négative partielle, à l'exception du PdH<sub>0.7</sub>. Pt et Ru ont la capacité d'adsorption de quantités importantes d'hydrogène, ces deux éléments avec le Pd et le Ni sont des catalyseurs extrêmement bons pour l'hydrogénation, bien qu'ils ne forment pas forcément dans les conditions normales des hydrures stables.

Le tableau suivant énumère les hydrures de métaux de transition connus et pour certains leur structure cristalline. On notera que les métaux de transition sont situés entre les colonnes IIIB et IIB.

<b>Sc</b> ScH <sub>2</sub> (fluorite)	<b>Ti</b> TiH <sub>2</sub> (fluorite) TiH <sub>2</sub> (TiH <sub>2</sub> ) at low T	<b>V</b> V <sub>2</sub> H, V <sub>2</sub> H <sub>3</sub> , VH (H interstitial solution in bcc V) VH <sub>2</sub> (fluorite)	<b>Cr</b> CrH (NiAs) at high P CrH <sub>2</sub> (fluorite) CrH <sub>3</sub>	<b>Mn</b> MnH (NiAs)	<b>Fe</b> FeH (double hexagonal) at high P, low T	<b>Co</b> CoH, CoH <sub>2</sub> P > 50 MPa	<b>Ni</b> NiH <sub>0.9</sub> (non- stoichiometric rock-salt)	<b>Cu</b> CuH (wurtzite)	<b>Zn</b> unstable hydrides
<b>Y</b> YH <sub>2</sub> (fluorite) YH <sub>3</sub> (BIF <sub>3</sub> )	<b>Zr</b> ZrH <sub>2</sub> (fluorite) ZrH <sub>2</sub> (ThH <sub>2</sub> ) at low T	<b>Nb</b> Nb <sub>2</sub> H (H interstitial in Nb) NbH (struc. unknown) NbH <sub>2</sub> (fluorite)	<b>Mo</b> MoH (NiAs) at high P	<b>Tc</b>	<b>Ru</b>	<b>Rh</b> RhH (CsCl) at high P	<b>Pd</b> Pd <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PdH <sub>4</sub> (NiMo <sub>4</sub> )	<b>Ag</b>	<b>Cd</b> unstable hydrides
<b>La</b> LaH <sub>2</sub> (fluorite) LaH <sub>3</sub> (BIF <sub>3</sub> )	<b>Hf</b> HfH <sub>2</sub> (ThH <sub>2</sub> ) HD <sub>2</sub> has fluorite structure	<b>Ta</b> Multiple interstitial ordering phases, most below 0°C	<b>W</b>	<b>Re</b>	<b>Os</b>	<b>Ir</b>	<b>Pt</b>	<b>Au</b>	<b>Hg</b> unstable hydrides

Tab (III-2) : Les hydrures des métaux de transition et leurs compositions [17].

### III.9.1. Formation et structure des hydrures de métaux de transition :

Durant les dernières décennies, les techniques de compression du gaz d'Hydrogène jusqu'à quelques giga pascals ont rendu possible la formation d'un grand nombre d'hydrures de métaux de transition, les métaux de transition Cr, Mo, Mn, Tc, Re, Fe et Co forment des hydrures de structure hexagonale compacte. En effet les éléments de transition du groupe VI (Cr et Mo) forment des hydrures de composition MH tandis que les autres hydrures existent dans une large gamme de compositions et ils peuvent être considérés comme des solutions solides de l'hydrogène où les sites interstitiels sont occupés par les atomes d'hydrogène d'une manière aléatoire ou dans une superstructure .

Les structures cristallines hexagonales compactes de Fe et des éléments VIIB (Mn, Tc et Re) étudiées par la diffraction neutronique montrent que les atomes d'hydrogène occupent les sites interstitiels octaédriques :

- \* Les hydrures de Technétium TcH<sub>x</sub> sont stables pour 0.39 < x < 0.78.
- \* Dans le cas du manganèse, ses hydrures de structure (hcp) ont une homogénéité dans la région 0.65 < x < 1 et présente un ordre partiel de superstructure stœchiométrique Mn<sub>2</sub>H.
- \* Aucune ordre des atomes d'hydrogène n'est observé dans les hydrures de structure hcp ReH<sub>0.23</sub> et FeD<sub>0.42</sub> (D est un isotope de l'hydrogène, le deutérium).

### III.9.2. Intérêt et applications des hydrures :

L'importance des hydrures réside dans la modification des propriétés physiques de la matrice dans laquelle s'insère l'hydrogène, en effet l'hydrogène modifie la supraconductivité de nombreux alliages et intermétalliques. Par ailleurs l'hydrogène modifie les propriétés magnétiques de la matrice hôte, ceci est observé dans les systèmes RE<sub>x</sub>Ty (RE élément terre rare

et T est un élément de transition 3d). Les principaux effets sur la structure électronique de la matrice liée à l'introduction de l'hydrogène sont :

- ✚ Expansion (et dans certain cas contraction) de la maille parfois accompagnée de changements de la structure qui modifient la symétrie des états et les largeurs de bandes, cet effet est négatif sur la cohésion des composés et participe à leur déstabilisation.
- ✚ Stabilisation du système par la formation de bandes liantes M-H et des interactions H-H additionnelles dans les hydrures contenant plus de deux atomes H.
- Divers hydrures métalliques sont utilisés comme moyens de stockage d'hydrogène dans les cellules équipant les voitures électriques et les batteries électriques. Ils ont aussi des applications importantes comme agent réducteur ;

Exemple : Le Tétrahydroaluminat de lithium utilisé comme puissant réducteur en chimie organique.

- Utilisation en électrochimie : Différents types d'hydrures métalliques utilisés comme électrode négative dans les batteries Nickel-hydrure métallique (Ni-MH), largement utilisées dans les appareils électroniques portatifs.
- L'hydrure d'Antimoine est utilisé dans l'industrie des semi-conducteur.
- Les hydrures sont largement utilisés dans l'industrie comme détecteurs d'incendie.
- Le stockage de l'hydrogène et de ses isotopes : l'hydrogène naturel est un mélange de trois isotopes avec différentes abondances : l'hydrogène (ou protium) H, le deuterium D et le tritium T. Les trois isotopes forment des molécules covalentes diatomiques ( $H_2, D_2, T_2$ ). Le pompage de l'un de ces isotopes à partir d'un échantillon contenant un mélange de ces isotopes se fait, d'abord après le traitement des impuretés par chauffage puis exposé à un alliage approprié pour piéger uniquement l'hydrogène ( $H_2$ ) en le séparant de ses isotopes et ensuite le désorber dans des conditions adéquates, ainsi cette opération peut être reproduite jusqu'à l'absorption totale de l'hydrogène présent dans l'échantillon.
- L'emmagasinage de l'hydrogène dans les métaux à l'échelle industriel a atteint des proportions importantes, par exemple la production des batteries NiMH (Nickel-Métal-Hydrures) se compte par centaines de millions annuellement, ce qui est équivalent à des milliers de tonnes d'hydrogène stockés.

\* Plusieurs projets ont été initiés en vue d'améliorer les capacités des hydrures et optimiser leurs caractéristiques de stockage, parmi ces projets on citera « the History » qui est un partenariat entre de nombreux utilisateurs, industriels et centres de recherches. Ce projet

focalise son exploration sur trois classes d'hydrures de métaux (MH) en vue d'améliorer leur capacité de stockage d'hydrogène [22].

- ✓ **1<sup>ère</sup> Classe** : elle concerne les composés multiphasés à base de Zr et contient les métaux de transition Ti-V-Ni, ces alliages ont une capacité massique de 1,8% de H<sub>2</sub>. Le but est de développer des alliages capables de stocker 2,5 à 3 % de H<sub>2</sub> et qui opèrent à des températures < 60°C.
- ✓ **2<sup>ème</sup> Classe** : Ce sont des hydrures de magnésium actifs, par l'ajout d'activateurs, capables d'opérer à basses température, ceci a permis d'atteindre des capacités massiques de stockage d'hydrogène de 5 à 6 %, le projet envisage la conception de réservoirs de 1 à 5 Kg d'alliage.
- ✓ **3<sup>ème</sup> Classe** : Ce sont des hydrures de métaux complexes, c'est un mélange de composés ioniques et de composés covalents, ils se caractérisent par un stockage réversible d'hydrogène notamment avec l'addition d'un métal de transition (Ti), comme catalyseur. La capacité de stockage de cette classe (MH) est de 5%, mais la restitution de l'hydrogène est très lente.

\*\* L'utilisation des hydrures pour le stockage de l'Hydrogène dans les véhicules fait l'objet d'un intérêt particulier, notamment le projet japonais WE-NET[23] qui vise à développer des hydrures de matériaux capables d'emmagasiner plus de 5.5% de masse d'Hydrogène au-dessous de 150°C. Trois possibilités sont envisagées :

- 1) Les matériaux de carbone.
- 2) De nouveaux hydrures de métaux légers te que NaAlH<sub>x</sub> [24].
- 3) Former d'autres hydrures ayants ces capacités.

Les méthodes conventionnelles de synthèse d'hydrures ont montré leurs limites, alors que la formation d'hydrures sous haute pression est prometteuse dans l'exploration de nouveaux hydrures, des hydrures d'alliages des systèmes (AT–MT) et (TR–MT) sont développés dans un domaine de pression de l'ordre de 2-6 GPa.

**Références :**

- [1] Mostafa Tazi. Modification du banc d'essai utilisé pour évaluer les performances d'un réservoir d'hydrogène à base d'hydrure métallique. UNIVERSITÉ DU QUÉBEC. Avril (2009).
- [2] : D. BOUABDALLAH. Etude par les méthodes ab-initio des propriétés structurales, mécaniques et de stockage d'Hydrogène dans les composés à bases de Terres Rares RENi4Mg (RE : Y et La). univ de TLEMCEN.(2017).
- [3] C. L. Petrache, Phases et nouveaux composés à base de magnésium pour le stockage de l'hydrogène, thèse, Bordeaux 1, (2008).
- [4] Callini and al, Nanostructured materials for solid-state hydrogen storage: A review of the achievement of COST Action MP1103. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(32), 14404–14428, (2016).
- [5] B.Bagdanovic, M.Schwickardi, *J.Alloys comp* 253(1997).
- [6] M.dornheim R.Bormann and al. *Hydrogen Storage Materials*.
- [7] I.Jacob,J.M.Bloch,D.Shattiel,and D. Davidov. *Solid State Commun*,35:155, (1980).
- [8] R.Griessen and T.Riesterer. *Hydrogen in Intermetallic compounds I*.(Springer, Berlin,(1988).
- [9] D.G. Westlake. *J. Less Common Metals*, 75 177, (1980).
- [10] C.B. Magee, J. Leu, and C.E. Lundin. *J. Less Common Metals*, 75: 177, (1980).
- [11] Métaux de transition .Gerloch M, Constable EC. *Transition metal chemistry*. Editions VCH, Weinheim, New York, Tokyo, 211 p,(2000).
- [12] Chimie organométallique (1ère partie) Poly pp 219-233 et 240-243.
- [13] Ponniah Vajeeston *Théoritical Modeling Of Hydrides*.
- [14]A.J. Maeland.*Recent Advances in Hydride Chemistry*.(North-Holland Amsterdam,(2001).
- [15] JJ Reilly, G.D Sandrock, *Scientific American*, 242,5118, (1980).
- [16] Billur Sakintuna *journal of hydrogen energy* 32,1121-1140,(2007).
- [17] G.Libowitz, j. *Nucl. Mater.* 2, 1-22(1996).
- [18] T. R. P. Gibb. *Progress in Inorg.Chem*, Ed. Inter science Publishers, Inc, New York,(1965).
- [19] D.A. Papconstantopoulos and al,103, 317 ,(1984).

[20] A.R Miedema, J Less-common Met.32,117,(1973).

[21] First-principles study of the stability and electronic structure of metal hydrides H .Smithson and al. Phys.Review pr b-66-144107,(2002).

[22] Hystory – Hydrogène storage in hydrides for safe energy systemes.

[23] First-Principles Studies of Complex Hydrides. Vidvuds Ozolins, Materials Science & Engineering, Univ. of California, Los Angeles, P.O. Box 951595, Los Angeles, CA 90095 USA.

[24] Masuo Okada et al. High Pressure Synthesis of new hydrides with high Hydrogen Content.

# *Chapitre IV*

---

## *Résultats et discussions*

---

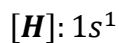
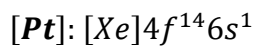
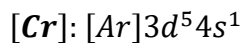
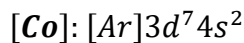
## IV-1. Introduction :

Nous nous intéressons dans ce chapitre à l'étude des hydrures de métaux de transitions, en particulier les hydrures binaires de type  $MH_2$ .

Les calculs d'énergie ont été réalisés la méthode LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant à la fois l'approximation locale de la densité (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Dans Les structures analysées, les calculs ont été fait dans le cas non magnétique puis dans le cas ferromagnétique.

Nous avons traité avec détails les dihydrures de trois métaux de transition, a savoir le cobalt, le chrome et le platine. Par ailleurs, les structures d'autres métaux de transitions ont été explorées, notamment en ce qui concerne les énergies et les paramètres de maille de leurs états d'équilibres. Ainsi, les calculs réalisés couvrent des cas de toutes les configurations des métaux de transition (3d et 5d).

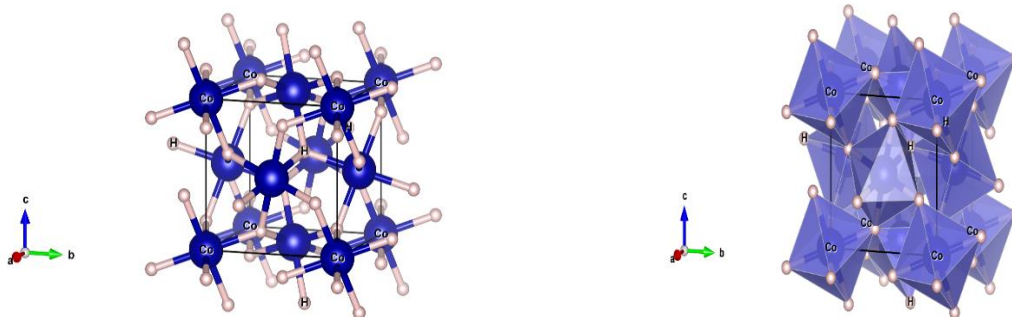
**La configuration électronique de chaque élément est :**



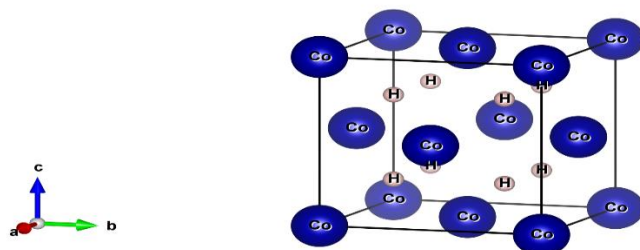
## IV.2. La structure cristalline des composés : $CoH_2$ , $CrH_2$ , $PtH_2$ :

Les dihydrures  $CoH_2$  ,  $CrH_2$  et  $PtH_2$  se cristallisent dans les conditions ambiantes dans la structure cubique a faces centrées, avec un groupe d'espace **Fm-3m** dans la phase Flourite. et la structure cubique simple, , avec un groupe d'espace **Pa-3** dans la phase Pyrite. Les atomes se trouvent dans les positions illustrées dans le **Tableau (IV.1)**.

1. La représentation schématique structure de  $CoH_2$  est comme suit :



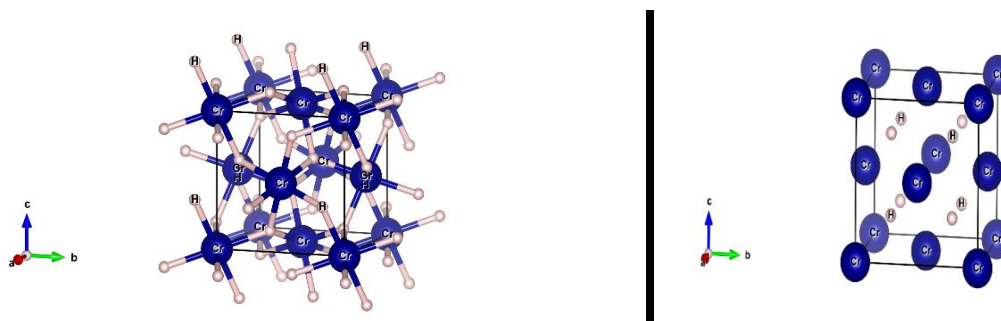
a.1. Structure cristallin de Phase Pyrite.



b.1. Structure cristallin de Phase Fluorite.

**Figure IV.1:** La structure cristallin de dihydure  $CoH_2$  dans les deux phases pyrite et fluorite.

2. La représentation schématique structure de  $CrH_2$  est comme suit :

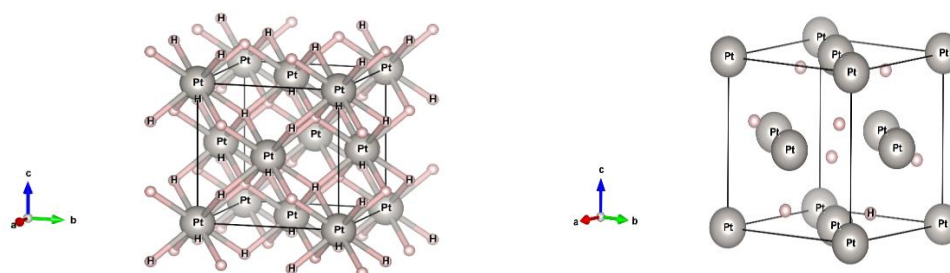


a.2. Structure cristallin de Phase Pyrite.

b.2. Structure cristallin de Phase Fluorite.

**Figure IV.2:** La structure cristallin de dihydure  $CrH_2$  dans les deux phases pyrite et fluorite.

3. La représentation schématique structure de  $PtH_2$  est comme suit :



a.3. Structure cristallin de Phase Pyrite.

b.3. Structure cristallin de Phase Fluorite.

**Figure IV.3 :** La structure cristallin de dihydure  $PtH_2$  dans les deux phases pyrite et fluorite.

**Tableau IV-1 (a,b) :** Positions atomiques calculées (coordonnées fractionnaires) des dihydrures  $CoH_2$ ,  $CrH_2$ ,  $PtH_2$  dans les phases fluorite et Pyrite.

Les composes	La Phase Fluorite				
	les approximations LDA et GGA				
	Les Positions	x	y	Z	
$CoH_2$	Atom 1:Co	0	0	0	
	Fm-3m	Atom 2 : H	Pos 1	0.25	0.25
Pos 2			0.75	0.75	0.75
$CrH_2$	Atom 1:Cr	0	0	0	
	Fm-3m	Atom2 : H	Pos 1	0.75	0.25
Pos 2			0.25	0.75	0.75
$PtH_2$	Atom 1:Pt	0	0	0	
	Fm-3m	Atom 2 : H	Pos 1	0.75	0.25
Pos 2			0.25	0.75	0.75

**Tableau IV-1 (a):** Positions atomiques calculées (coordonnées fractionnaires) des dihydrures  $CoH_2$ ,  $CrH_2$ ,  $PtH_2$  dans la phase fluorite.

Les composes	La phase Pyrite								
	Les Approximations		LDA			GGA			
	Les positions	x	y	z		x	y	z	
$CoH_2$	Atom1 : Co	Pos 1	0	0	0	Pos 1	0	0	0
		Pos 2	0.5	0	0.5	Pos 2	0.5	0	0.5
		Pos 3	0.5	0.5	0	Pos 3	0.5	0.5	0
		Pos 4	0	0.5	0.5	Pos 4	0	0.5	0.5
Pa-3	Atom2 : H	Pos 1	0.36452422	0.36452422	0.36452422	Pos 1	0.37439488	0.37439488	0.37439488
		Pos 2	0.63547578	0.63547578	0.63547578	Pos 2	0.62560512	0.62560512	0.62560512
		Pos 3	0.13547578	0.63547578	0.86452422	Pos 3	0.12560512	0.62560512	0.87439488
		Pos 4	0.86452422	0.36452422	0.13547578	Pos 4	0.87439488	0.37439488	0.12560512
		Pos 5	0.86452422	0.13547578	0.63547578	Pos 5	0.87439488	0.12560512	0.62560512
		Pos 6	0.13547578	0.86452422	0.36452422	Pos 6	0.12560512	0.87439488	0.37439488
		Pos 7	0.63547578	0.86452422	0.13547578	Pos 7	0.62560512	0.87439488	0.12560512
		Pos 8	0.36452422	0.13547578	0.86452422	Pos 8	0.37439488	0.12560512	0.87439488

$CrH_2$	Atom 1:Cr	Pos 1	0	0	0	Pos 1	0	0	0
		Pos 2	0.5	0	0.5	Pos 2	0.5	0	0.5
		Pos 3	0.5	0.5	0	Pos 3	0.5	0.5	0
		Pos 4	0	0.5	0.5	Pos 4	0	0.5	0.5
Pa-3	Atom 2 : H	Pos 1	0.38305739	0.38305739	0.38305739	Pos 1	0.36916349	0.36916349	0.36916349
		Pos 2	0.61694261	0.61694261	0.61694261	Pos 2	0.63083651	0.63083651	0.63083651
		Pos 3	0.11694261	0.61694261	0.88305739	Pos 3	0.13083651	0.63083651	0.86916349
		Pos 4	0.88305739	0.38305739	0.11694261	Pos 4	0.86916349	0.36916349	0.13083651
		Pos 5	0.88305739	0.11694261	0.61694261	Pos 5	0.86916349	0.13083651	0.63083651
		Pos 6	0.11694261	0.88305739	0.38305739	Pos 6	0.13083651	0.86916349	0.36916349
		Pos 7	0.61694261	0.88305739	0.11694261	Pos 7	0.63083651	0.86916349	0.13083651
		Pos 8	0.38305739	0.11694261	0.88305739	Pos 8	0.36916349	0.13083651	0.86916349
$PtH_2$	Atom 1:Pt	Pos 1	0	0	0	Pos 1	0	0	0
		Pos 2	0.5	0	0.5	Pos 2	0.5	0	0.5
		Pos 3	0.5	0.5	0	Pos 3	0.5	0.5	0
		Pos 4	0	0.5	0.5	Pos 4	0	0.5	0.5
Pa-3	Atom 2 : H	Pos 1	0.37890479	0.37890479	0.37890479	Pos 1	0.37890480	0.37890480	0.37890480
		Pos 2	0.62109521	0.62109521	0.62109521	Pos 2	0.62109520	0.62109520	0.62109520
		Pos 3	0.12109521	0.62109521	0.87890479	Pos 3	0.12109520	0.62109520	0.87890480
		Pos 4	0.87890479	0.37890479	0.12109521	Pos 4	0.87890480	0.37890480	0.12109520
		Pos 5	0.87890479	0.12109521	0.62109521	Pos 5	0.87890480	0.12109520	0.62109520
		Pos 6	0.12109521	0.87890479	0.37890479	Pos 6	0.12109520	0.87890480	0.37890480
		Pos 7	0.62109521	0.87890479	0.12109521	Pos 7	0.62109520	0.87890480	0.12109520
		Pos 8	0.37890479	0.12109521	0.87890479	Pos 8	0.37890480	0.12109520	0.87890480

Tableau IV-1 (b) : Positions atomiques calculées (coordonnées fractionnaires) des dihydrures

$CoH_2$ ,  $CrH_2$ ,  $PtH_2$  dans la phase Pyrite.

### IV-3. Détails de calculs :

Nous avons effectué nos calculs en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel totale (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code Wien2k [1]. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre des approximations suivantes :

❖ L'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) paramétrisée par Perdew et Wang [2].

❖ L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerhof [3].

Pour améliorer les gaps énergétiques :

- ❖ L'approximation mBJ (modified Becke - Johnson) [4].

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

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

Les fonctions d'onde de Kohn et Sham sont développées en termes d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères Muffin-Tin pour en série de Fourier dans la région Interstitielle  $G_{max}= 12$ . avec un rayon de coupure  $RMT * K_{max}$  (RMT est le plus petit Rayon de Muffin-Tin et le  $K_{max}$  est la valeur de coupure pour les ondes planes). Les valeurs des paramètres importants utilisé dans nos calculs ont été déterminé par des tests de convergence. Ceci fait intervenir le nombre de points spéciaux dans la Zone de Brillouin ainsi que le paramètre de coupure  $RMT * K_{max}$ . Les valeurs optimisées que nous avons utilisées pour la suite de nos calculs sont représentés sur le Tableau (IV-2) suivant :

Les composés	Approximation	$R_{MT}K_{MAX}$	$K_{POINTS}$	$G_{MAX}$	Energie de séparation	Fluorite		Pyrite	
						RMT <i>Co, Cr, Pt</i>	RMT H	RMT <i>Co, Cr, Pt</i>	RMT H
<i>CoH<sub>2</sub></i>	GGA	8	900	23	-8.0	1.73	0.93	1.64	0.88
	LDA	8	900	23	-8.0				
<i>CrH<sub>2</sub></i>	GGA	8	1000	20	-6.0	1.95	1.05	1.69	0.91
	LDA	8	800	20	-6.0				
<i>PtH<sub>2</sub></i>	GGA	8	800	20	-8.0	1.96	1.05	1.88	1.01
	LDA	8	900	20	-8.0				

**Tableau IV-2** : Les valeurs de  $RMT * K_{max}$ ,  $K_{points}$ , RMT de *Co, Cr, Pt* et *H* de (*CoH<sub>2</sub>*, *CrH<sub>2</sub>*, *PtH<sub>2</sub>*) dans les phases : Fluorite et Pyrite.

- ❖ D'après le tableau, nous remarquons que les trois dihydrures ont la même valeur de  $R_{MT}K_{MAX}$  de l'ordre 8.
- ❖ Et pour les valeurs de  $K_{point}$  nous remarquons une différence dans les valeurs pour

❖ chaque type du composé entre (800-1000).

#### IV.4. Les propriétés structurales des composés $CoH_2$ , $CrH_2$ , $PtH_2$ :

##### IV.4.1. Détermination des paramètres structurales :

Pour déterminer le paramètre de la maille d'équilibre et pour trouver comment l'énergie totale varie en fonction de ce paramètre, nous avons effectué des optimisations structurales sur les dihydrures  $CoH_2$ ,  $CrH_2$ ,  $PtH_2$  pour deux états (spin et non spin) dans les phases Fluorite et Pyrite le calcul a été effectué avec les approximation GGA,LDA. L'optimisation structurale s'effectue en minimisant l'énergie totale en fonction du volume V.

Le cycle d'optimisation est reproduit jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Le module de compression à l'équilibre est évalué en ajustant la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue en fin de cycle à l'équation de **Murnaghan** [5] donnée par :

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

Où :

$E$  : est l'énergie totale.

$E_0$  : est l'énergie à l'équilibre.

$V$  : est le volume de la maille.

$V_0$  : est le volume de la maille élémentaire à l'équilibre.

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

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

$B'$ : la dérivée du module de compressibilité:

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

#### ✚ Les paramètres de maille des hydrures des métaux de transition :

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

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

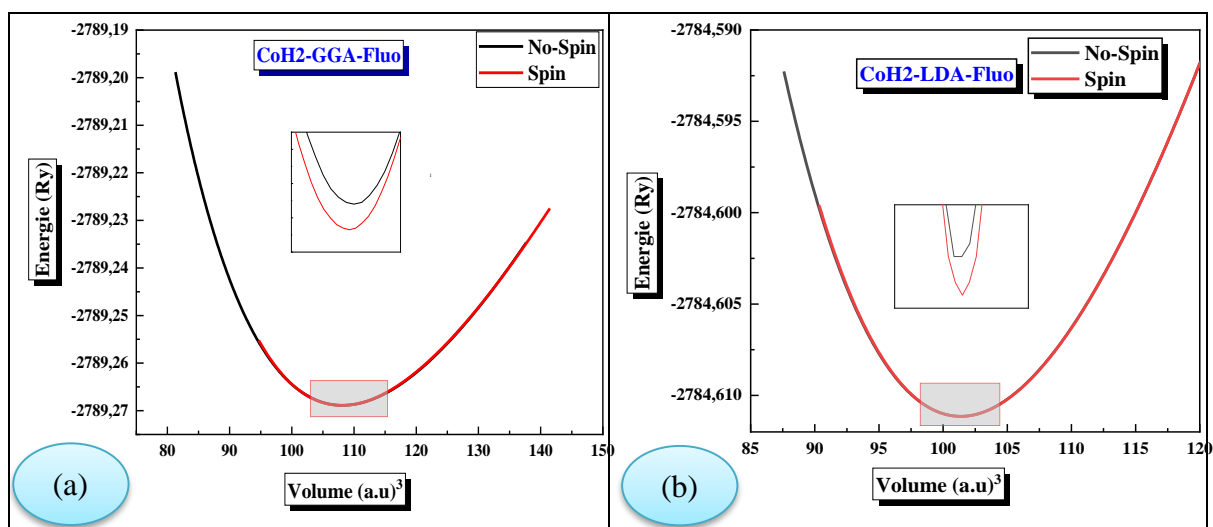
**Tab IV.3** : Paramètres de mailles des hydrures de métaux de transition dans la structure NaCl pour monohydrures et dans la structure fluorite CaF<sub>2</sub> dans le cas des dihydrures. [7]

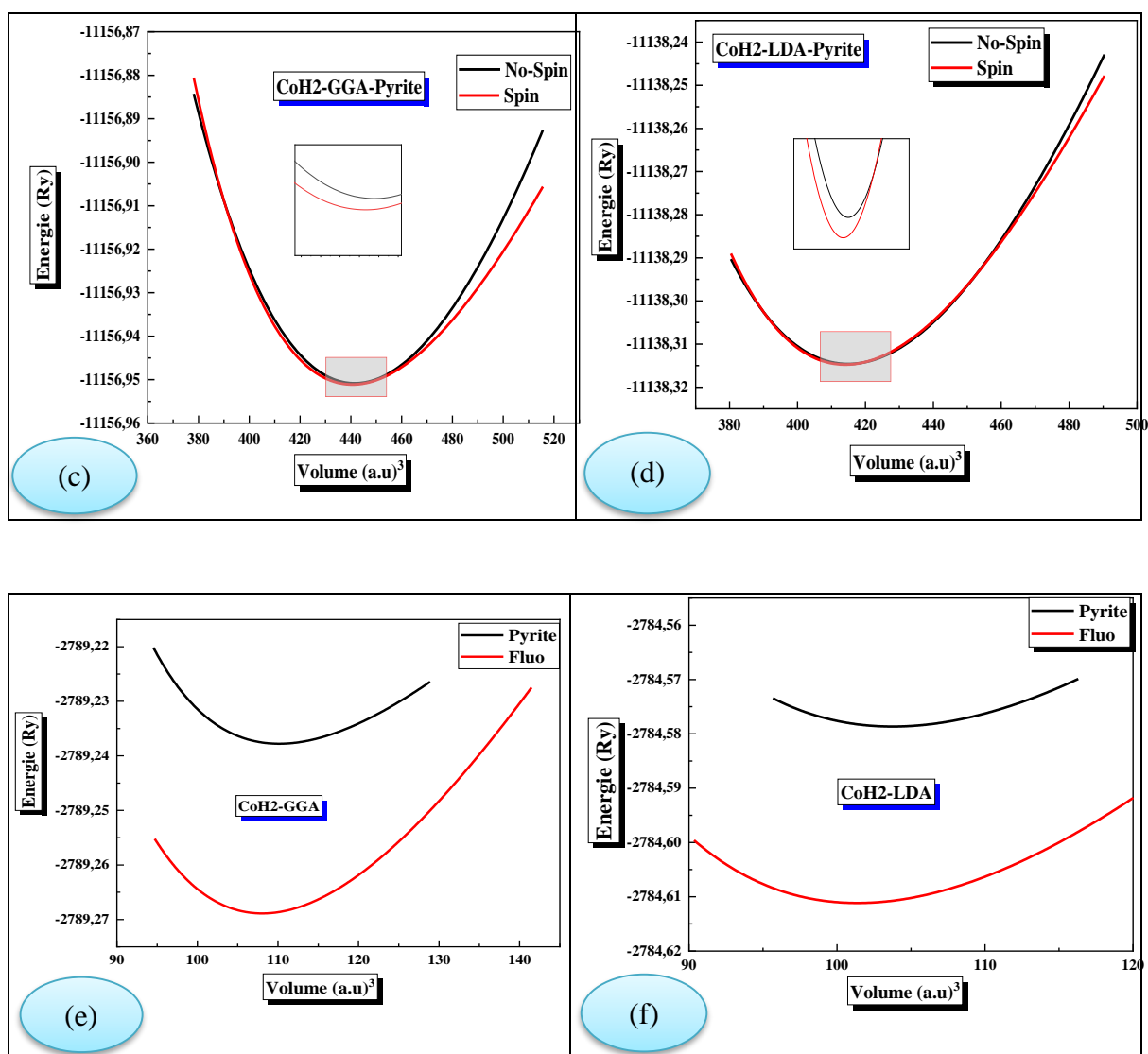
#### IV.4.1.1. Energie totale et moment magnétique :

Dans les **Figure IV.4,5,6** ci-dessous nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les dihydrures (**CoH<sub>2</sub>**, **CrH<sub>2</sub>**, **PtH<sub>2</sub>**) dans leurs structures. Nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que les constantes du réseau (**a** où **a=b=c**) en (Å), le module de compressibilité (**B**) en GPa, la dérivée (**B'**) et l'énergie (**E<sub>0</sub>**) en Ry à l'équilibre en utilisant la LDA et la GGA de (**CoH<sub>2</sub>**, **CrH<sub>2</sub>**, **PtH<sub>2</sub>**) dans les deux Phases Fluorite et Pyrite dans le **Tableau (IV-4)**.

##### IV.4.1.1.1. Le dihydrure de cobalt CoH<sub>2</sub> :

Les figures **IV.4 (a,b,c,d,e,f)** montrent les résultats de la variation de l'énergie totale en fonction du volume, **E=f(V)**, ces courbes sont ajustées à l'aide de la fonction de **Murnaghan**. Ces courbes représentent au même temps les résultats des calculs non magnétiques et les résultats des calculs ferromagnétiques.





**Figure. IV.4 (a,b,c,d,e,f) :** La variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux cas : magnétique et non magnétique pour le dihydride (CoH<sub>2</sub>), calculée par les approximations

GGA et LDA dans les deux Phases Fluorite et Pyrite.

Le Composé		Les grandeurs dans la phase fluorite				Les valeurs Théorique
		Spin		No-Spin		
Les approximations		GGA	LDA	GGA	LDA	
$CoH_2$	$a$ (Å)	4.0009	3.9169	4.0019	3.9165	3.92 [7]
	$a$ (Å) th[6]	4.0807	3.9749	4.0807	3.9749	
	$V_0$	108.0432	101.3808	108.1273	101.3492	
	$B$ (GPa)	189.3784	225.9003	185.0107	224.3484	
	$B'$	4.6024	4.6677	4.1288	4.6090	
	$E_0$ (Ry)	-2789.268887	-2784.611149	-2789.268872	-2784.611146	
	$E_0$ (Ry) th [6]	-2789.162864	-2784.504000	-2789.162864	-2784.504000	

**Tableau IV.4.1(a)** :les grandeurs à l'équilibre telles que les constantes du réseau( $a$  Où  $a=b=c$ ) en (Å), le volume  $V_0$ , le module de compressibilité ( $B$ ) en GPa, la dérivée ( $B'$ ) et l'énergie ( $E_0$ ) en Ry à l'équilibre en utilisant la LDA et la GGA de ( $CoH_2$ ) dans la Phase Fluorite.

Le Composé		Les grandeurs dans la phase Pyrite				Les valeurs théorique
		Spin		No-Spin		
Les approximations		GGA	LDA	GGA	LDA	
$CoH_2$	$a$ (Å)	4.0267	3.9441	4.0295	3.9468	
	$a$ (Å) th[6]	4.0799	3.9851	4.0799	3.9841	
	$V_0$	440.6049	414.0391	441.5265	414.9020	
	$B$ (GPa)	153.6182	216.7893	171.4131	209.9234	
	$B'$	6.7705	7.3636	3.3007	4.8293	
	$E_0$ (Ry)/ 4	-2789.237778	-2784.578689	-2789.237709	-2784.578652	
	$E_0$ (Ry) [6]	-2789.145449	-2784.498123	-2789.145449	-2784.501673	

**Tableau IV.4.1 (b)**:Les grandeurs à l'équilibre telles que les constantes du réseau( $a$  Où  $a=b=c$ ) en (Å), le volume  $V_0$ , le module de compressibilité ( $B$ ) en GPa, la dérivée ( $B'$ ) et l'énergie ( $E_0$ ) en Ry à l'équilibre en utilisant la LDA et la GGA de dihydure ( $CoH_2$ ) dans la Phase Pyrite.

Elle présentent des allures similaires et montrent que le dihydure de cobalt est **ferromagnétique** à l'équilibre dans les deux structures considérées, il y'a une très infime différence entre les énergies

des calculs non magnétiques et ferromagnétiques dans les deux structures fluorite et pyrite, (entre l'état spin et no spin la différent  $\times 10^{-5}$  et entre les deux phases « l'énergie totale »  $\times 10^{-3}$ ).

Donc Lors de l'application d'une force externe, le dihydrure ( $\text{CoH}_2$ ) devient non magnétique.

En comparant les énergies de l'état à l'équilibre du  $\text{CoH}_2$  dans les deux structures étudiées, on déduira que cet dihydrure est stable dans la structure **fluorite**.

Les paramètres de maille de la structure fluorite calculé à partir du volume de la maille unitaire à l'équilibre donne les valeurs calculées respectivement par la LDA  $a=3.9169 \text{ \AA}$  et par la GGA  $a= 4.0009 \text{ \AA}$  ,comparées à la valeur rapportée dans les données du Tab (IV.3)  $a=3.92\text{\AA}$ , l'écart entre ces valeurs représente environ 0.25% (dans la LDA).

[6] : Elles présentent des allures similaires et montrent que le dihydrure de cobalt est **non magnétique** à l'équilibre dans les deux structures considérées, il y'a une infime différence entre les énergies des calculs non magnétiques et ferromagnétiques seulement dans la structure pyrite et pour les grandes valeurs du paramètre de maille.

En comparant les énergies de l'état à l'équilibre du  $\text{CoH}_2$  dans les deux structures étudiées, on déduira que cet dihydrure est stable dans la structure **fluorite**.

Les paramètres de maille de la structure fluorite calculé à partir du volume de la maille unitaire à l'équilibre donne les valeurs calculées respectivement par la LDA  $a= 3.9749 \text{ \AA}$  et par la GGA  $a=4.0807\text{\AA}$ , comparées à la valeur rapportée dans les données du Tab(IV.3)  $a=3.92 \text{ \AA}$ , l'écart entre ces valeurs représente environ 1.37% (dans la LDA).

**\*La comparaison entre les deux thèses :**

La différence entre les deux thèses est due aux différentes méthodes calculées, la thèse de Bejaia [6] utilise pour la méthode de l'onde sphérique augmentée (ASW) [8],et les courbes sont ajustées a l'aide de la fonction de Birch [9]. Mais Nous avons utilisé dans cette thèse la méthode de l'onde plane linéarisée (LAPW) [10].et utilisé la fonction de Murnaghan [5].

#### ✚ La Moment magnétique dans la Phase plus stable (Fluorite):

Le composé		GGA	LDA
CoH <sub>2</sub>	M (Interstitielle)	0.00005	0.00000
	M (Co) ( $\mu_B/atom$ )	-0.00070	0.00296
	M (H) ( $\mu_B/atom$ )	0.00004	-0.00003
	M (TOT) ( $\mu_B/atom$ )	-0.00058	0.00291

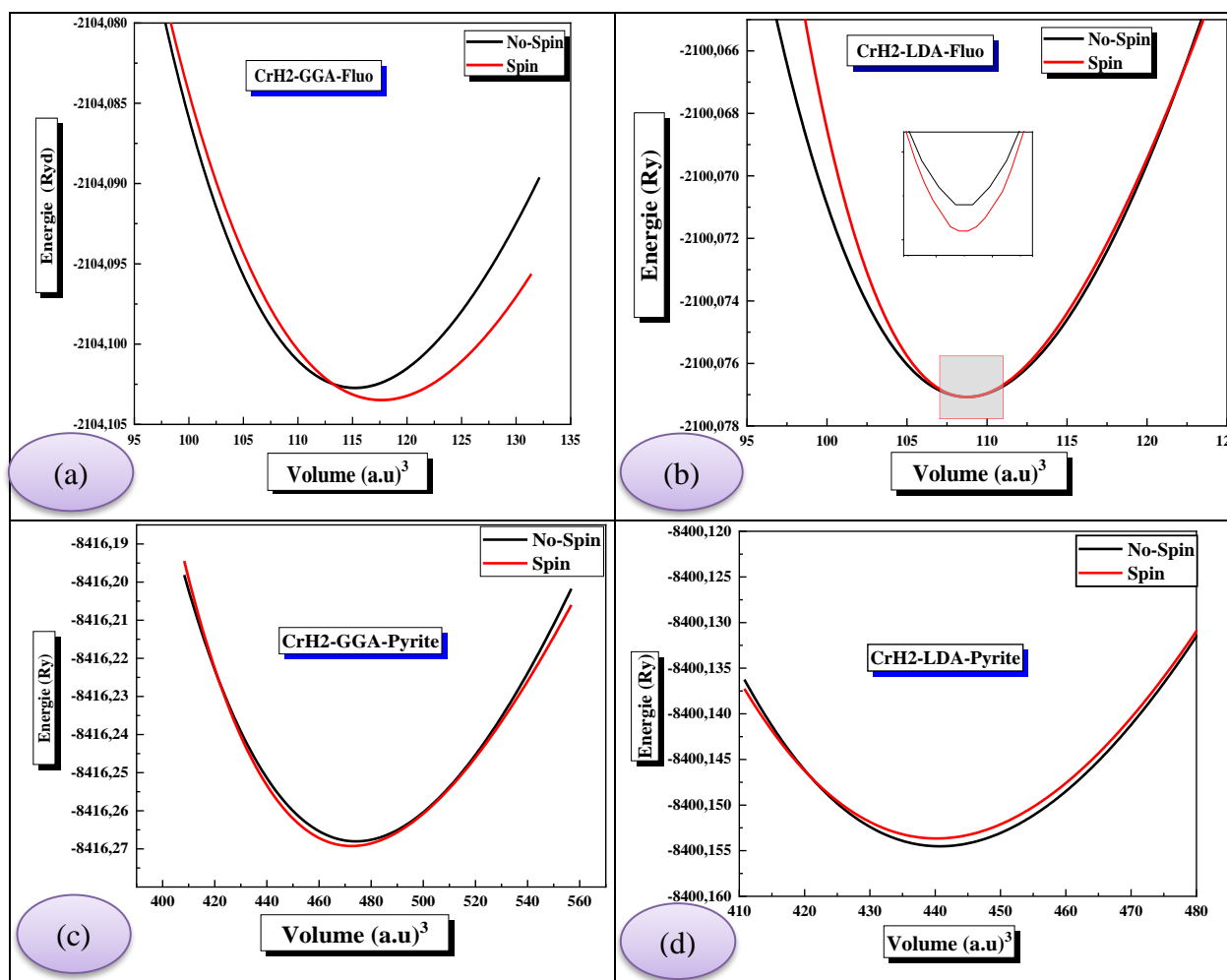
**Tableau IV.4.2 :** La Moment magnétique dans la  $\text{CoH}_2$  dans la Phase plus stable (Fluorite).

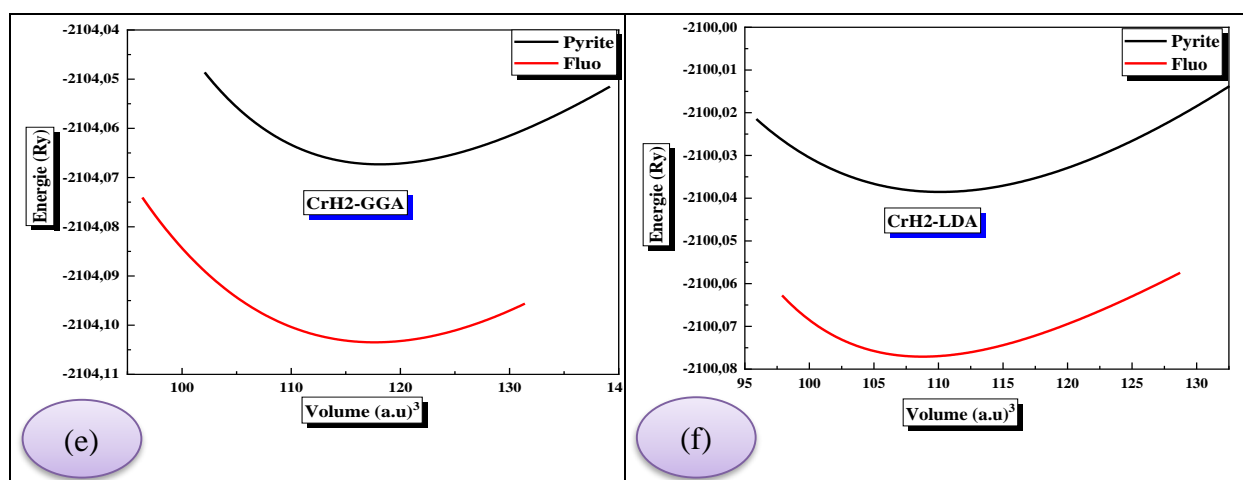
IV.4.1.1.2. Le dihydruure de chrome  $\text{CrH}_2$  :

Nous avons étudié la variation de l'énergie totale du dihydruure de chrome ( $\text{CrH}_2$ ) en fonction du paramètre de maille dans les structures pyrite et fluorite. Les résultats de ces calculs réalisés à base des approximations LDA et GGA élargis aux configurations non magnétiques et ferromagnétiques sont classés dans le Tab en ci-dessous. On remarquera que les valeurs trouvées pour le paramètre de maille dans la structure fluorite dans les deux approximations sont très proches de la valeur expérimentale, savoir  $a = 4.0130 \text{ \AA}$  (LDA) et par GGA  $a = 4.1160 \text{ \AA}$  (la valeur expérimentale  $3.86 \text{ \AA}$  [7]).

Les courbes de les Figure.IV.5 (a, c, e, f) représentent la variation de l'énergie totale du  $\text{CrH}_2$  en fonction du volume de la maille élémentaire, dans les deux structures pyrite et fluorite.

L'allure des courbes est similaire dans les deux structures et leurs minimums correspondent aux états d'équilibre. Ces courbes englobent simultanément les calculs non magnétique et ferromagnétique et montrent qu'à l'état d'équilibre, ce dihydruure ne présente pas d'ordre magnétique.





**Figure. IV.5 (a,b,c,d,e,f) :** La variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux cas :magnétique et non magnétique pour le dihydure( $CrH_2$ ), calculée par les approximations GGA et LDA dans les deux Phases Fluorite et Pyrite.

Le composé		Les grandeurs dans la phase fluorite				Les valeurs Théoriques
		Spin		No-Spin		
Les approximations		GGA	LDA	GGA	LDA	
$CrH_2$	a(Å)	4.1160	4.0130	4.0878	4.0095	3.8629
	a(Å)[6]	4.2864	4.0283	4.1646	4.0315	
	$V_0$	117.6404	109.0265	115.2400	108.7470	
	B(GPa)	167.9129	259.5916	193.5238	222.2886	
	$B'$	3.3048	6.9139	3.8997	4.1551	
	$E_0$ (Ry)	-2104.103484	-2100.077070	-2104.102726	-2100.077072	
	$E_0$ (Ry) [6]	-2104.040413	-2100.002429	-2104.024877	-2100.002548	

**Tableau IV.5.1 (a):**Les grandeurs à l'équilibre telles que les constantes du réseau(a Où a=b=c) en (Å), le volume  $V_0$ , le module de compressibilité ( $B$ ) en GPa, la dérivée ( $B'$ ) et l'énergie ( $E_0$ ) en Ry à l'équilibre en utilisant la LDA et la GGA de dihydure ( $CrH_2$ ) dans la Phase Fluorite.

Le composé		Les grandeurs dans la phase Pyrite			
		Spin		No-Spin	
Les approximations		GGA	LDA	GGA	LDA
$CrH_2$	a (Å)	4.1216	4.0253	4.1266	4.0265
	a(Å)[6]	4.1857	4.0533	4.1857	4.0533
	$V_0$	472.4811	440.1560	474.2158	440.5482
	B(GPa)	177.1484	214.0975	174.8619	215.2921
	$B'$	5.9255	4.2159	3.8727	3.9736
	$E_0(Ry)/4$	-2104.067312	-2100.038399	-2104.0670045	-2100.038535
	$E_0(Ry)[6]$	-2104.050056	-2100.019085	-2104.047366	-2100.019085

**Tableau IV.5.1 (b)** : Les grandeurs à l'équilibre telles que les constantes du réseau ( $a$  où  $a=b=c$ ) en (Å), le volume  $V_0$ , le module de compressibilité ( $B$ ) en GPa, la dérivée ( $B'$ ) et l'énergie ( $E_0$ ) en Ry à l'équilibre en utilisant la LDA et la GGA de dihydruure ( $CrH_2$ ) dans la Phase Pyrite.

\*Les résultats de ces calculs, réalisés par les deux approximations, montrent que le dihydruure de chrome est plus stable dans la structure **fluorite** que la structure pyrite. Mais il est utile d'explorer d'autres structure pour localiser la plus stable.

Contrairement aux calculs LDA, qui prédisent que le  $CrH_2$  est non magnétique à l'équilibre, les calculs fait avec l'approximation GGA établissent que ce dihydruure est ferromagnétique à l'équilibre dans la phase pyrite.

[6] : Les résultats de ces calculs, réalisés par les deux approximations, montrent que le dihydruure de chrome est plus stable dans la structure **pyrite** que la structure fluorite. Mais il est utile d'explorer d'autres structure pour localiser la plus stable.

Contrairement aux calculs LDA, qui prédisent que le  $CrH_2$  est non magnétique à l'équilibre, les calculs fait avec l'approximation GGA établissent que ce dihydruure est ferromagnétique à l'équilibre avec une valeur du moment magnétique égale à 3.74. la fiabilité de ces résultats, à notre avis, nécessite de reprendre ces calculs par d'autres approches.

On remarquera que les valeurs trouvées pour le paramètre de maille dans la structure fluorite dans les deux approximations sont très proches de la valeur donnée dans le **Tab(IV-3)** à savoir  $a=4.01$  Å (la valeur expérimentale 3.86 Å).

**\*La comparaison entre les deux thèses :**

La différence entre les deux thèses est due aux différentes méthodes calculées, la thèse de Bejaia [6] utilise pour la méthode de l'onde sphérique augmentée (**ASW**) [8], et les courbes sont ajustées

a l'aide de la fonction de **Birch** [9]. Mais Nous avons utilisé dans cette thèse la méthode de l'onde plane linéarisée (**LAPW**) [10].et utilisé la fonction de **Murnaghan** [5].

✚ **La Moment magnétique dans la Phase plus stable (Fluorite) :**

La composé		GGA	LDA
<b>CrH<sub>2</sub></b>	M (Interstitielle)	0.15301	0.00088
	M (Cr) ( $\mu_B/atom$ )	0.82669	-0.00234
	M (H)( $\mu_B/atom$ )	-0.00761	0.00030
	M (TOT)( $\mu_B/atom$ )	0.96448	-0.00087

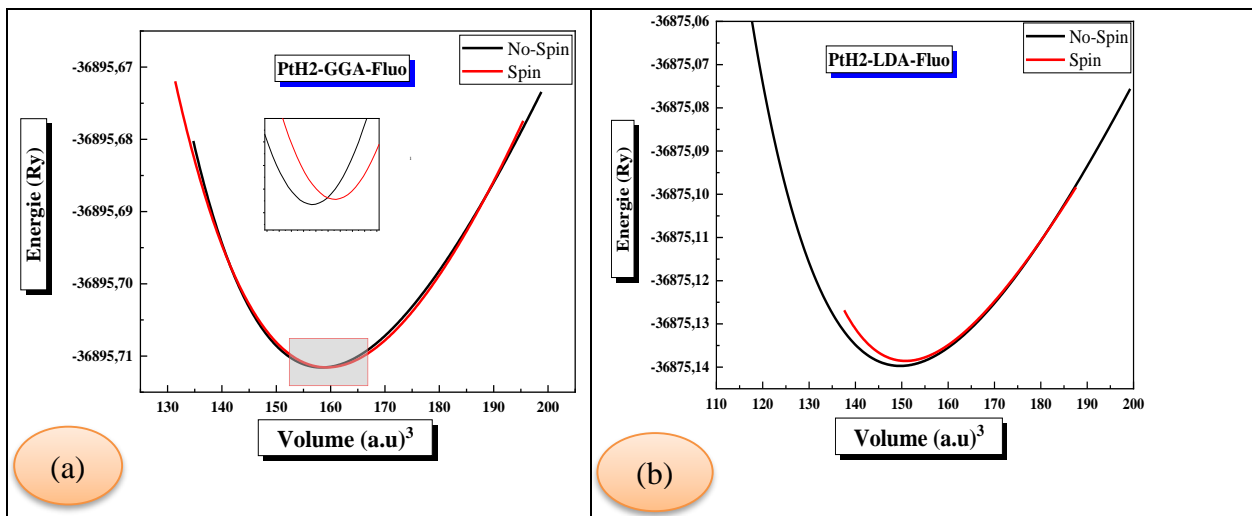
**Tableau IV.5.2 :** La Moment magnétique dans la **CrH<sub>2</sub>** dans la Phase plus stable (Fluorite).

**IV.4.1.1.3. Le dihydrure de platine PtH<sub>2</sub> :**

La variation de l'énergie totale du dihydrure de platine en fonction du volume a été tracée dans les structures fluorite et pyrite **Figure.IV.6 (a,b,c,d,e,f)**.Ces calculs ont été effectués dans chacune des deux structures pour les configurations non magnétique et ferromagnétique.

Les courbes obtenues, à l'aide de la fonction de **Murnaghan**, présentent des allures similaires et possèdent des minimums correspondants aux états d'équilibre, de ces résultats (et de ceux inscrits dans le **Tab IV.4.3 (a ,b)** on peut tirer les conclusions suivantes :

- Le PtH<sub>2</sub> est très stable à l'équilibre dans la structure **pyrite**.
- A l'équilibre le PtH<sub>2</sub> est **non magnétique** dans les deux structures considérées, en accord avec les calculs qui donnent une valeur nulle pour le moment magnétique dans les 2 structures étudiées.
- [6] :est obtenues de la même résultats dans cette thèse.



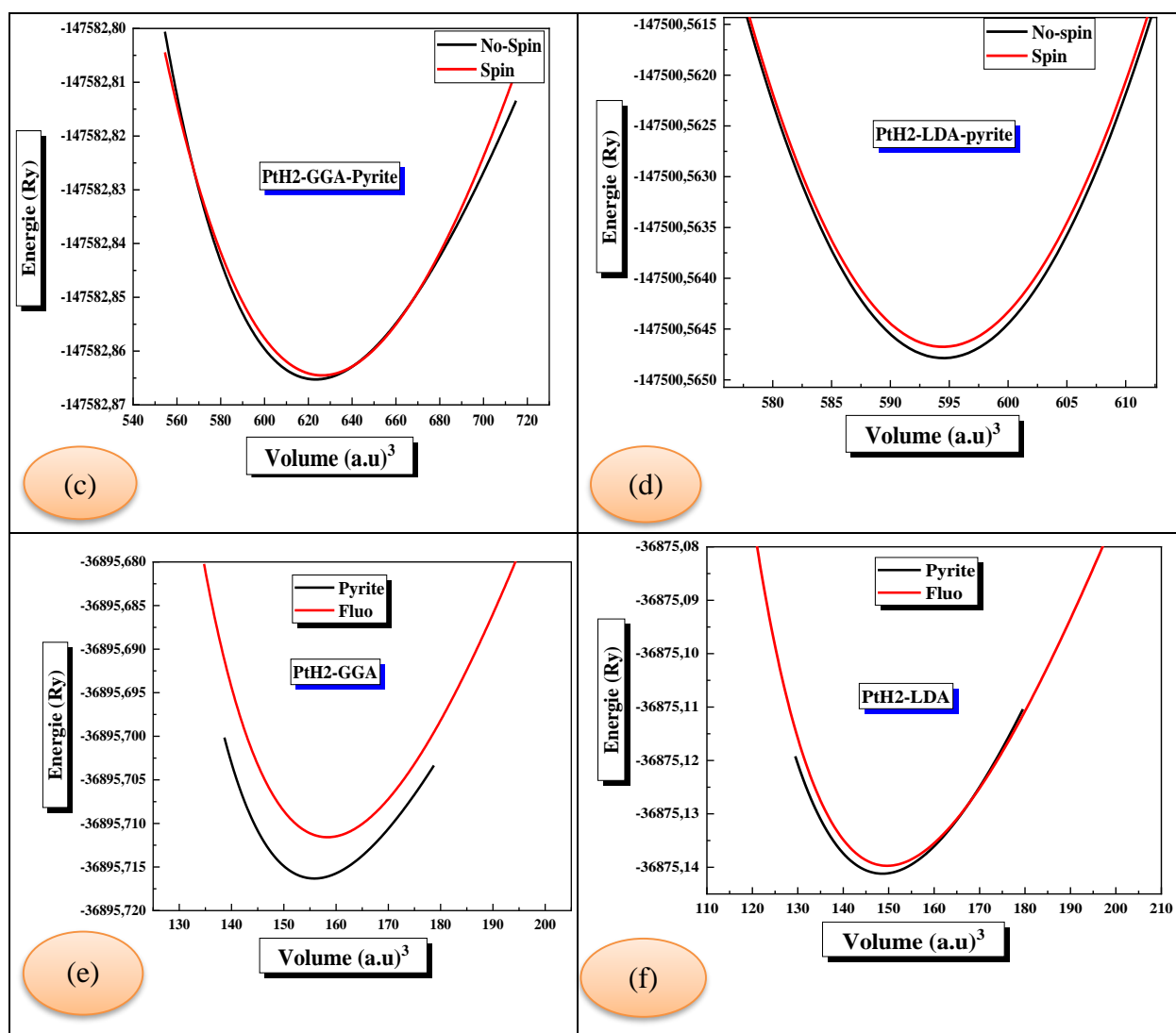


Figure.IV.6 (a,b,c,d,e,f) :La variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux cas : magnétique et non magnétique pour le dihydure( $PtH_2$ ), calculée par les approximations GGA et LDA dans les deux Phases Fluorite et Pyrite.

Le composé		Les grandeurs dans la phase fluorite				Les valeurs Théoriques
		Spin		No-Spin		
Les approximations		GGA	LDA	GGA	LDA	
<i>PtH<sub>2</sub></i>	a(Å)	4.5535	4.4715	4.5447	4.4598	
	a(Å)[6]	4.6221	4.5656	4.6236	4.5691	
	$V_0$	159.28	150.8340	158.3578	149.6542	
	B(GPa)	170.68	227.37	176.91	200.1175	
	$B'$	4.0581	7.2194	5.9012	5.3058	
	$E_0$ (Ry)	-36895.711572	-36875.138561	-36895.711583	-36875.139720	
	$E_0$ (Ry) [6]	-36829.604200	-36809.135708	-36829.604592	-36809.136563	

**Tableau IV.6.1 (a)** :Les grandeurs à l'équilibre telles que les constantes du réseau( $a$  Où  $a=b=c$ ) en (Å),le volume  $V_0$ , le module de compressibilité ( $B$ ) en GPa, la dérivée ( $B'$ ) et l'énergie ( $E_0$ ) en Ry à l'équilibre en utilisant la LDA et la GGA de dihydrure ( $PtH_2$ ) dans la Phase Fluorite.

La composé		Les grandeurs dans la phase Pyrite				Les valeurs théoriques
		Spin		No-Spin		
Les approximations		GGA	LDA	GGA	LDA	
<i>PtH<sub>2</sub></i> Pa-3	a(Å)	4.5276	4.4495	4.5204	4.4496	
	a(Å) [6]	4.6260	4.5334	4.6260	4.5334	
	$V_0$	626.3166	594.4632	623.3405	594.5139	
	B(GPa)	169.5372	198.7827	169.2842	198.9831	
	$B'$	4.6523	4.7311	8.4115	4.7142	
	$E_0$ (Ry)/4	-36895.716130	-36875.141168	-36895.716317	-36875.141196	
	$E_0$ (Ry) [6]	-36829.62349	-36809.15455	-36829.62349	-36809.15455	

**Tableau IV.6.1 (b)** :Les grandeurs à l'équilibre telles que les constantes du réseau( $a$  Où  $a=b=c$ ) en (Å),le volume  $V_0$ , le module de compressibilité ( $B$ ) en GPa, la dérivée ( $B'$ ) et l'énergie ( $E_0$ ) en Ry à l'équilibre en utilisant la LDA et la GGA de dihydrure ( $PtH_2$ ) dans la Phase Pyrite.

#### 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.

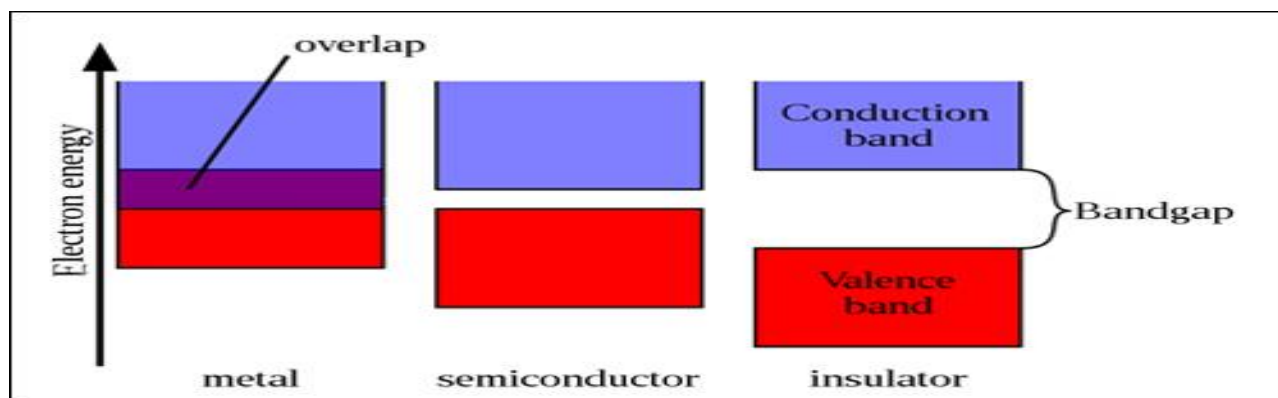
Le calcul de la répartition des densités d'états électroniques totales (DOS) permet de déterminer le nombre d'états électroniques par unité d'énergie. La projection de ces DOS sur les orbitales atomiques permet quant à elle d'évaluer la contribution de chaque type d'orbitale atomique aux liaisons permettant 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 délocalisation d'une partie du nuage électronique vers l'espace entre deux atomes est caractéristique d'une liaison covalente (les deux atomes concernés « mettent en commun » leurs électrons de valence respectifs). Au contraire, une répartition sphérique des électrons autour de chaque atome indique que la liaison est purement ionique.

##### IV.5.1. Structure de bandes d'énergie :

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

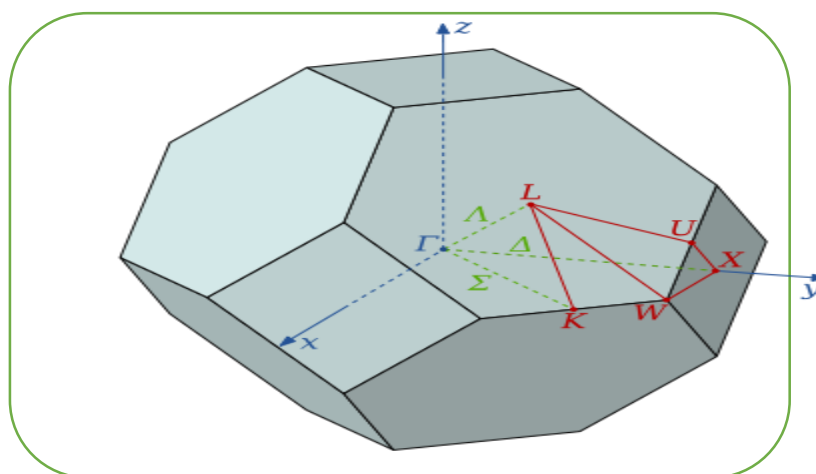
Les bandes d'énergie donnent des énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour les semi-

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



**Figure.IV.7** : Relation entre la position des bandes d'énergie et le niveau de Fermi.

Pour les systèmes magnétiques, les structures de bandes dépendant de la polarisation de spin, de ce fait, les calculs à spins polarisés sont effectués en utilisant le concept des électrons à spin up et à spin-down séparément, ces considérations incluent les structures de bandes. La première Zone de Brillouin de la structure CFC est illustrée dans la Figure.IV.8.



**Figure.IV.8** : Représentation de la première Zone de Brillouin des structures CFC.

Nous avons calculé les bandes d'énergie dans les dihydrures ( $CoH_2$ ,  $CrH_2$ ,  $PtH_2$ ) le long des lignes de hautes symétries de la première Zone de Brillouin, nous avons injecté les paramètres structuraux trouvés auparavant en utilisant les approximations GGA, LDA et mBJ dans la phase la plus stable.

IV.5.1.1. Le dihydruure de cobalt  $CoH_2$  :

❖ La structure de bande :

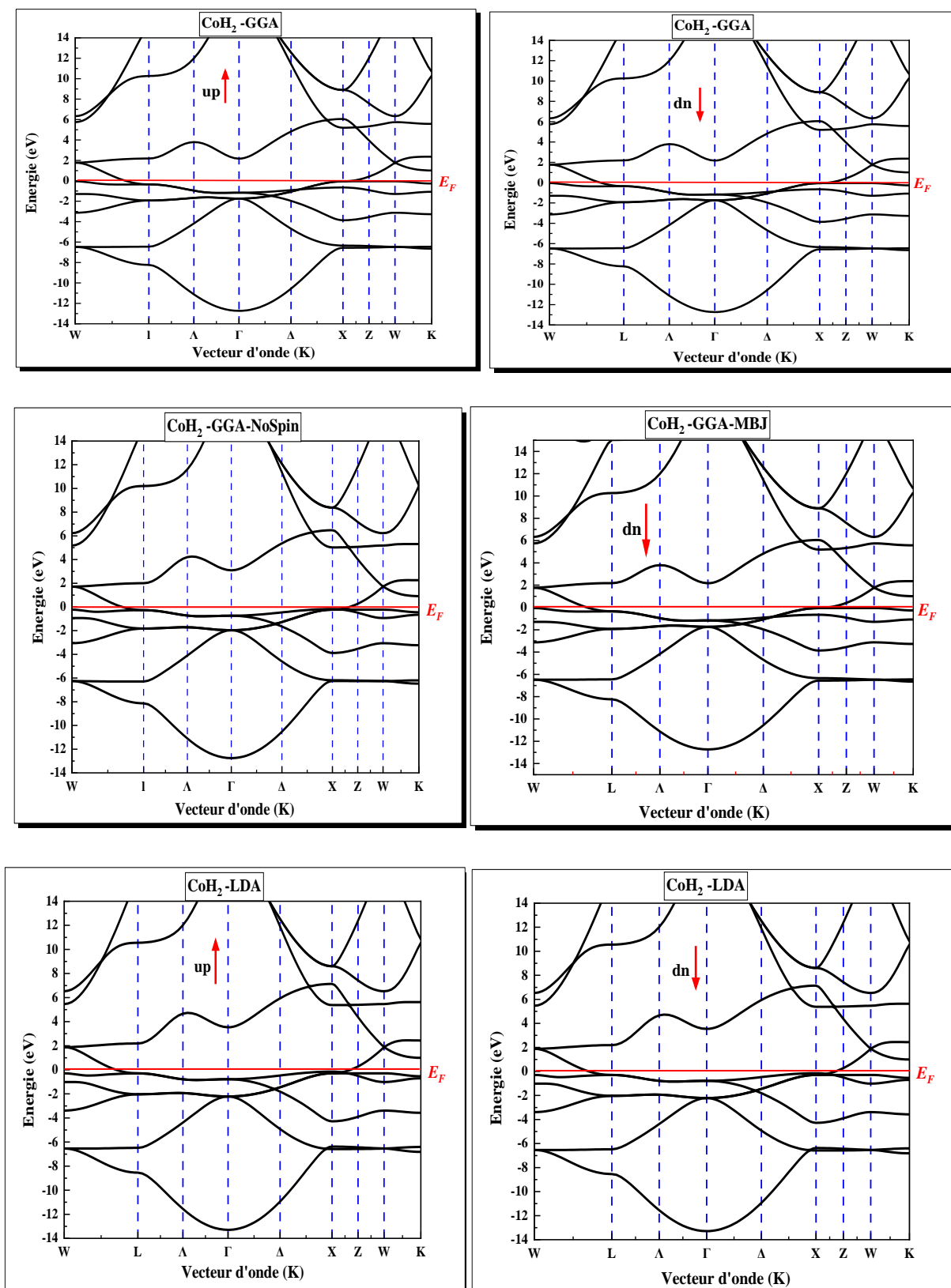
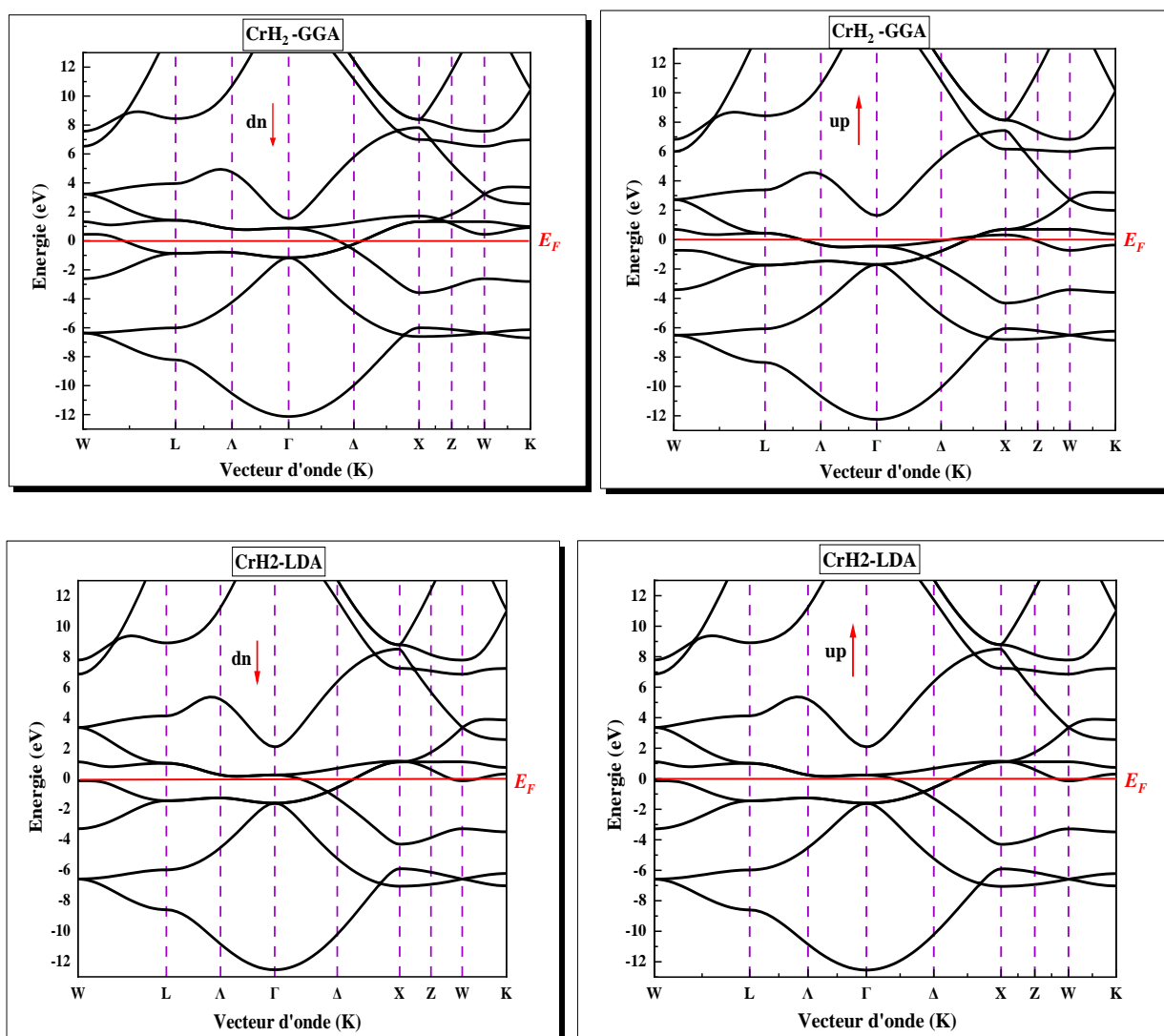


Figure.IV.9 : La structure de bande du dihydruure  $CoH_2$  dans deux cas spin (up et down) par les approximations GGA,LDA et mBJ

- Selon les figures IV.9. de la structure de la bande du dihydruure  $CoH_2$  dans les approximation GGA,LDA et MBJ on remarque l'absence du gap énergétique pour les deux cas spin majoritaires (up) et minoritaires (down) dans la Phase plus stable (Fluorite), pour cette raison le dihydruure  $CoH_2$  est un métal.

#### IV.5.1.2. Le dihydruure de cobalt $CrH_2$ :

##### ❖ La structure de bande :

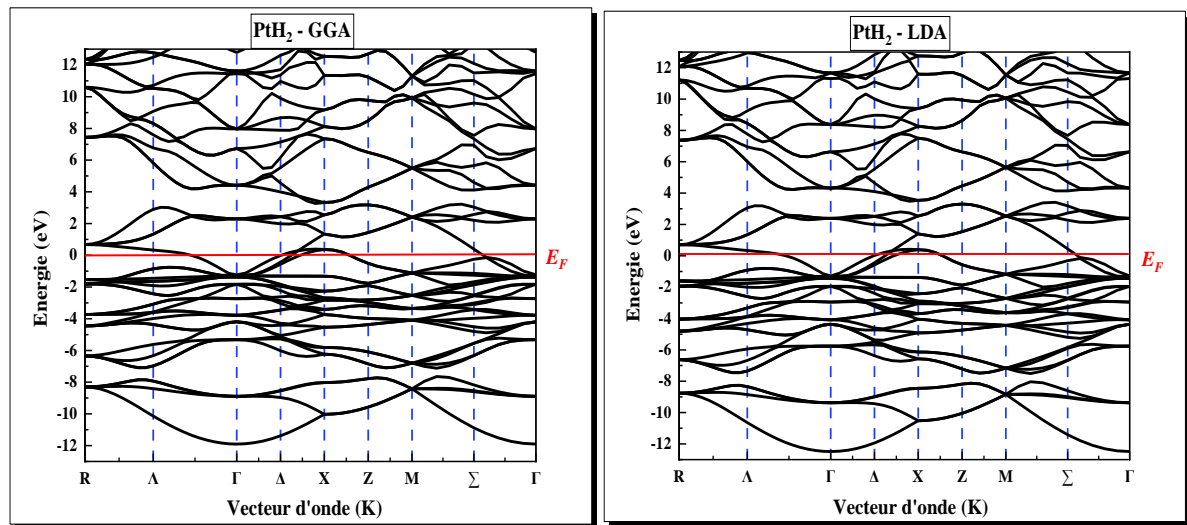


**Figure.IV.10** : La structure de bande du dihydruure  $CrH_2$  dans deux cas spin (up et down) par les approximations GGA,LDA et MBJ.

- Selon les figures.IV.10 de la structure de la bande du dihydruure  $CrH_2$  dans les approximation GGA, DA et MBJ on remarque l'absence du gap énergétique pour les deux cas spin majoritaires (up) et minoritaires (down) dans la Phase plus stable (Fluorite), pour cette raison le dihydruure  $CrH_2$  est un métal.

IV.5.1.3. Le dihydrure de Platine  $PtH_2$  :

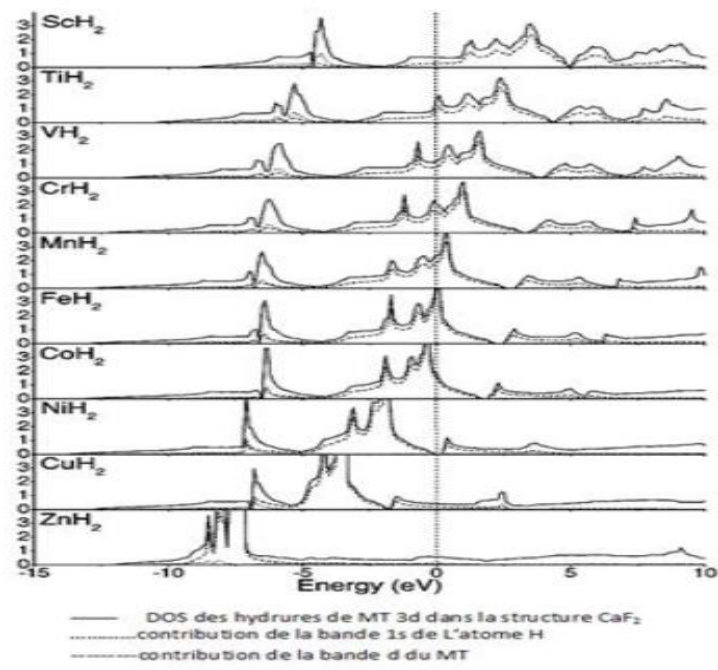
## ❖ La structure de bandes :



**Figure.IV.11:** La structure de bande du dihydrure  $PtH_2$  dans deux cas No spin par les approximations GGA et LDA

- Selon les **figures IV.11** de la structure de la bande du dihydrure  $PtH_2$  dans les approximation GGA,LDA on remarque l'absence du gap énergétique pour l'état No Spin dans la Phase plus stable (Pyrite), pour cette raison le dihydrure  $PtH_2$  est un métal.

## IV.6. Structures électroniques des hydrides des métaux de transition (DOS) :



**Fig IV.12.** Densités d'états des dihydrides de métaux de transition 3d dans la structure fluorite .[7]

IV.6.1. Densité d'états électroniques du  $CoH_2$  :

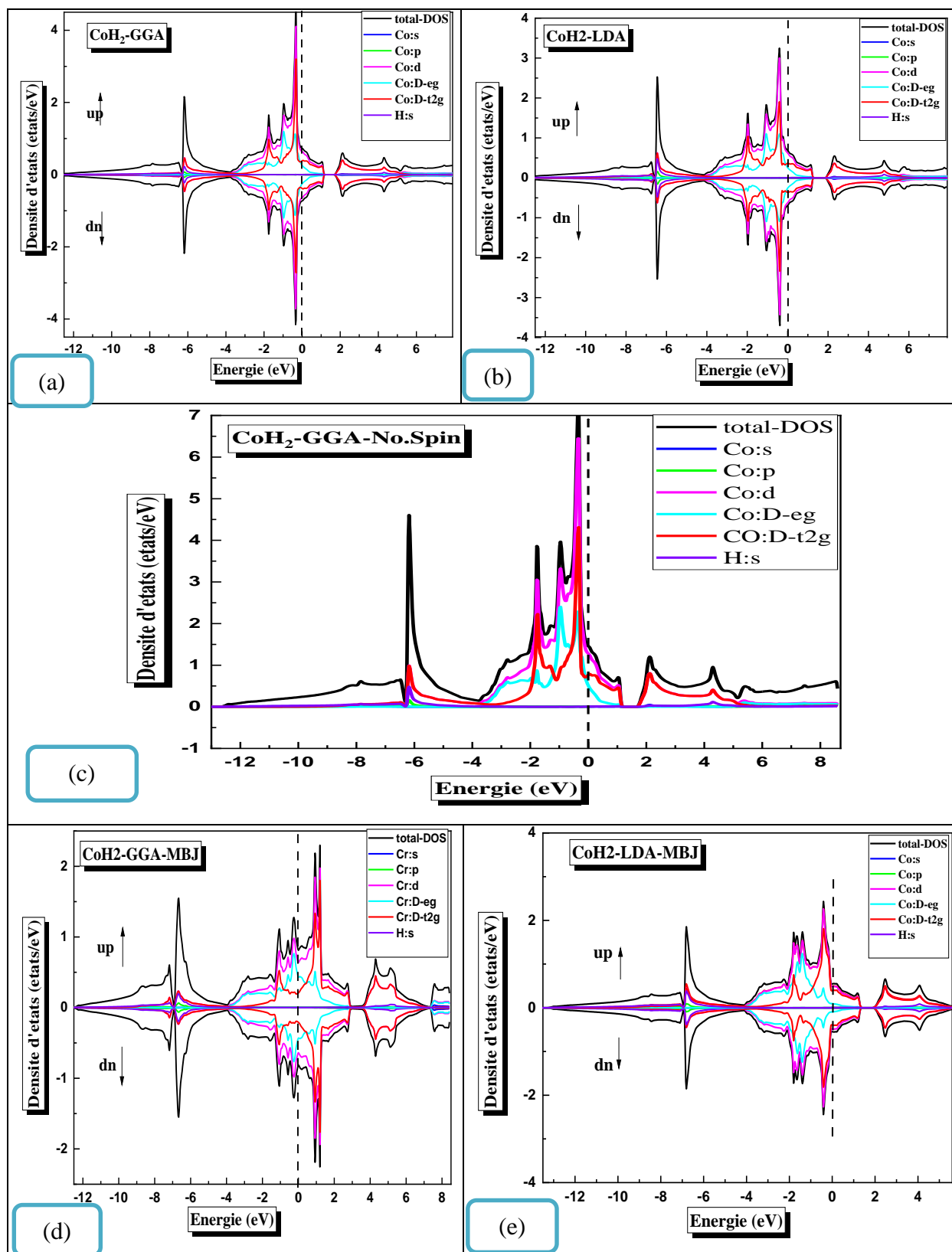
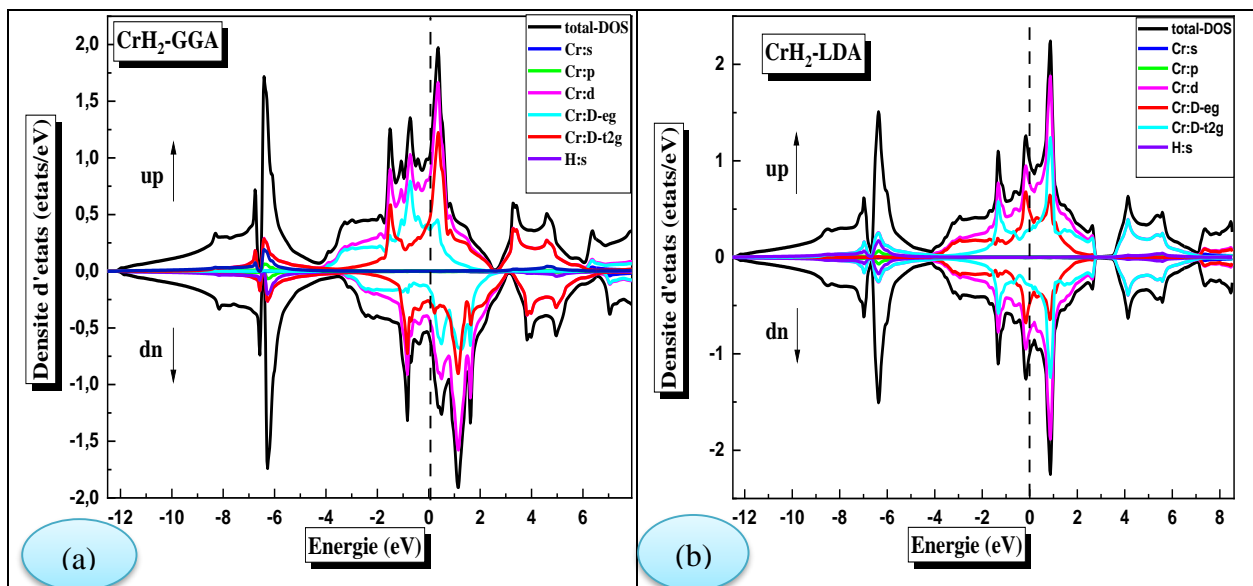


Figure. IV.13. : La densité d'états électroniques du dihydure  $CoH_2$  calculée par

GGA, LDA et mBJ.

- Selon les **Figure.IV.13**: représentent La densité d'états électroniques du dihydruure  $CoH_2$  calculée par GGA,LDA et mBJ. On remarque une similarité entre les deux cas spin Majoritaires (up) et minoritaires (down) dans la Phase plus stable (Fluorite).
- Les densités d'états du dihydruure de cobalt sont tracées dans la structure fluorite, qui est celle de la stabilité du  $CoH_2$  à l'équilibre. Elles sont représentées dans la **figure (IV.13(c))**, qui montre que l'état 1s de l'hydrogène se concentre dans la bande de valence au niveau d'énergie -6ev et réapparaît avec une faible densité dans la bande de conduction. L'état 3d se caractérise par un pic isolé superposé avec celui de l'état de l'hydrogène mais la plus grande concentration de cet état est localisée dans la BV dans un domaine limité entre -3.5ev et le niveau de Fermi  $E_F$ , puis il s'étend à la bande de conduction avec une faible intensité .
- La configuration des densités des états du dihydruure de cobalt est compatible avec la structure fluorite du  $CoH_2$  donnée dans la **Fig (IV.12)**, en particulier la position du niveau de Fermi dans la courbe.
- La figure tenant compte de la polarisation de spin **Fig(IV.13.(a,b,d,e))** dans la structure fluorite montre une symétrie parfaite symétrie entre les densités des états de spin ( $\uparrow$ ) et les états de spin ( $\downarrow$ ) en totale accord avec les résultats des calculs qui donnent une valeur nulle pour le moment magnétique.

#### IV.6.2.Densité d'états électroniques du $CrH_2$ :



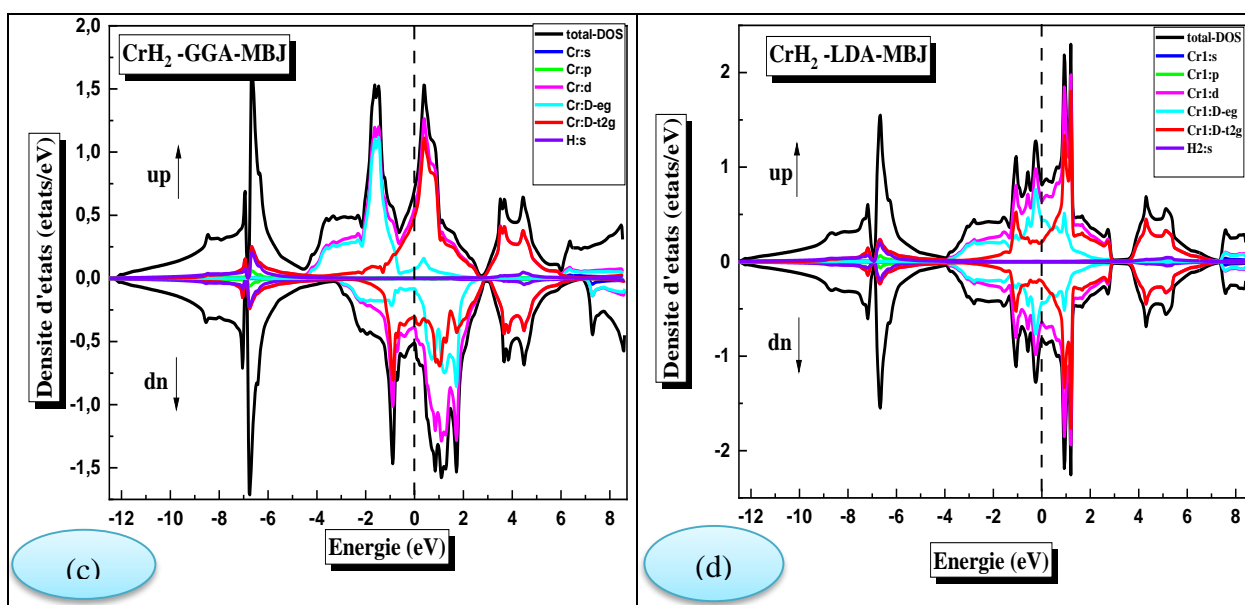


Figure.IV.14: La densité d'états électroniques du dihydruure  $CrH_2$  calculée par GGA, LDA et MBJ.

- Selon les Figure. IV.14: représentent La densité d'états électroniques du dihydruure  $CrH_2$  calculée par GGA, LDA et mBJ. On remarque une similarité entre les deux cas spin Majoritaires (up) et minoritaires (down) dans la Phase plus stable (Fluorite).

IV.6.3. Densité d'états électroniques du  $PtH_2$  :

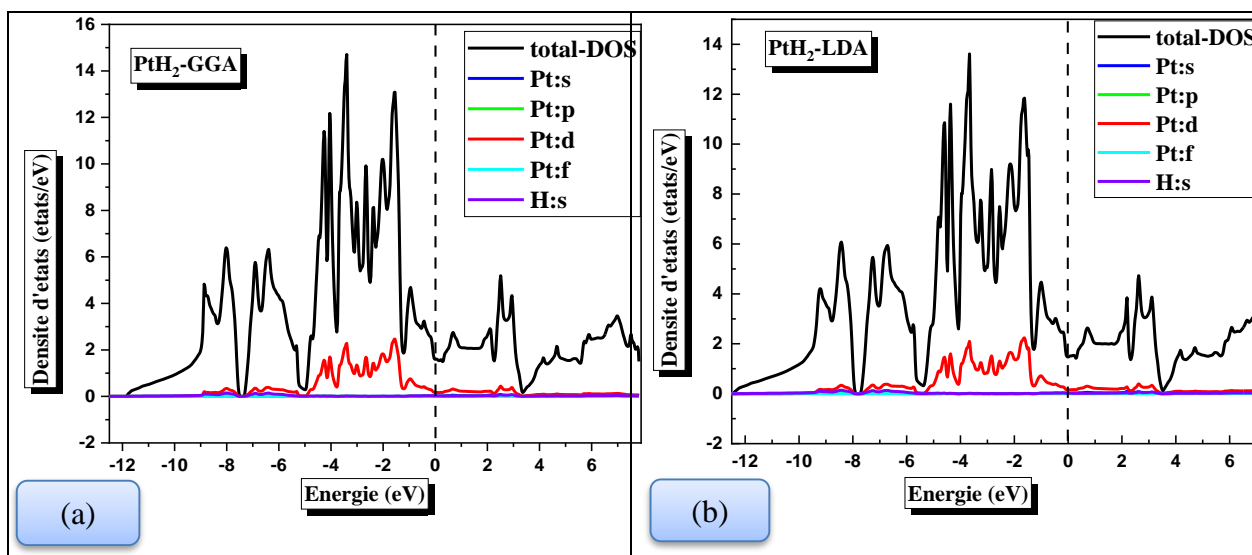


Figure. IV.15: La densité d'états électroniques du dihydruure  $PtH_2$  calculée par GGA, LDA.

**Références :**

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, Techn. Universitat, Vienna, Austria, (2001).
- [2] J. P. Perdew, and Y. Wang, Phys. Rev, B 45, 13244 (1992).
- [3] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [4] A. D. Becke and E. R. Johson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006).
- [5] F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 30, 244 (1944).
- [6] : Kamal MAHDI. Modélisation quantique au sein de la DFT de la structure électronique et magnétique des hydrures de métaux de transition. Université A. Mira de Bejaia. (2012).
- [7] : First-principles study of the stability and electronic structure of metal hydrides H . Smithson and al. Phys.Review pr b-66-144107.(2002).
- [8] A.R Williams, J.Kübler, and C.D. Gelatt, Jr.,Phys.Rev. B 19, 6094 (1979).
- [9] Birch, J.Geophys.Res,83,1257(1978).
- [10] D. Singh, L. NORDSTRÖM Planewaves, pseudopotentials and the LAPW- method, Springer, ISBN 0-387-29684-0. 2ème Edition, (2006).

---

# *Conclusion Générale*

---

## **Conclusion générale :**

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

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

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

Parmi les structures considérées pour les dihydrures étudiées, dans les deux structures considérées, nous avons trouvé que les dihydrures de cobalt et chrome sont stables dans la structure fluorite, tandis que le dihydrures de platine est stables dans la structure pyrite.

Les résultats des paramètres de maille calculés par les deux approximations sont très proches . Toutefois ceux donnés par la LDA, malgré qu'ils sont légèrement sous-estimés par rapport aux résultats GGA, ils sont très en accord avec les données de la littérature. Les valeurs des paramètres de mailles obtenues montrent que les structures cristallines des métaux de transition subissent une expansion lors du passage de la structure du métal à la structure de l'hydrures. La comparaison entre les paramètres de maille des métaux de transition étudiés [1], et les paramètres de maille calculés pour les hydrures correspondants, révèle que ces derniers sont plus grands.

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

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

*Référence :*

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

## Résumé

Les interactions des métaux de transition avec les autres éléments pour former divers composés tels que les oxydes, carbures, nitrures et les hydrures suscitent un intérêt considérable en raison de l'importance des applications technologiques de ces composés. Sans doute les hydrures de part leurs applications dans la génération de l'énergie, seront de plus en plus au cœur des préoccupations des scientifiques. Ce mémoire présente une étude des propriétés des hydrures de métaux de transition. 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. Cette méthode permet d'une part de déterminer les propriétés énergétiques, structurales et magnétiques et d'autre part, elle permet de décrire avec précision la structure électronique et la nature des liaisons chimiques de l'état d'équilibre de l'hydrure. Ces analyses mènent à la compréhension et la prédiction de la structure cristalline de stabilité de l'hydrure. Les résultats obtenus rejoignent ceux des données trouvées dans la littérature. Néanmoins l'étude des hydrures couvre une large gamme de composés et d'alliages susceptibles de répondre aux caractéristiques souhaitées.

**Mots-clés :** Matériaux de stockage de l'hydrogène, DFT ; Hydrure, hydrure de métaux de transition.

## Abstract

The interactions of transition metals with other elements to form various compounds as the oxides, carbides, nitrides and hydrides need a considerable interest in terms of their importance in technological applications. Undoubtedly, the hydrides with their application in energy generation will be increasingly the subject matter of researchers. We present here a study of transition-metal hydrides properties, using the plane wave method linearized augmented (FP-LAPW) in the context of the theory of the functional of the density (DFT) with the two approximations : The approximation of the generalized gradient (GGA) and local density approximation (LDA) implemented in code WIEN2K. On one hand, this method permits to determine the energetic, structural and magnetic properties. On the other hand, it permits to describe precisely the electronic structure and bonding nature of the hydride's equilibrium state. These analysis lead to understanding and predicting the stable crystal structure of the hydrid. The results obtained agree with those of the literary data. Nevertheless, the study of hydrides cover a large class of compounds and alloys which could lead to thesearched characteristics.

**Keywords:** Hydrogen storage materials, DFT; Hydride, transition metals hydrides.

## ملخص

تعتبر تفاعلات المعادن الانتقالية مع العناصر الأخرى لتكوين مركبات مختلفة مثل الأكاسيد والكربيدات والنتريد والهيدرات ذات أهمية كبيرة نظرًا لأهمية التطبيقات التكنولوجية لهذه المركبات. لا شك أن الهيدرات، نظرًا لتطبيقاتها في توليد الطاقة، ستكون على نحو متزايد في صميم اهتمامات العلماء. تقدم هذه الأطروحة دراسة لخصائص هيدرات المعادن الانتقالية. باستخدام طريقة الموجة المستوية المعزز الخطي (FP-LAPW) في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) مع التقريبيين: تقريب التدرج المعمم (GGA) وتقريب الكثافة المحلية (LDA) المطبق في كود WIEN2K. تسمح هذه الطريقة من ناحية بتحديد الخصائص النشطة والهيكلية والمغناطيسية، ومن ناحية أخرى، فهي تسمح بالوصف الدقيق للهيكل الإلكتروني وطبيعة الروابط الكيميائية لحالة توازن الهيدريد. تؤدي هذه التحليلات إلى فهم التركيب البلوري المستقر للهيدريد والتنبؤ به. النتائج التي تم الحصول عليها تتطابق مع البيانات الموجودة في الأدبيات. ومنه فإن دراسة الهيدرات تغطي مجموعة واسعة من المركبات والسبائك القادرة على تلبية الخصائص المطلوبة. من حيث تخزين الهيدروجين، درجة الحرارة وضغط استعمالها.

**الكلمات المفتاحية:** مواد تخزين الهيدروجين، DFT؛ هيدريد، هيدرات المعادن الانتقالية.