

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université A. Mira de Béjaïa  
Faculté des Sciences Exactes  
Département de Physique



# MEMOIRE

Présenté par

**Mr Kamal MAHDI**

Pour l'obtention du diplôme de

**MAGISTERE EN PHYSIQUE**

**Option : Physique Théorique**

**Thème**

**Modélisation Quantique au sein de la DFT de la Structure Electronique et Magnétique des Hydrures de Métaux de Transition**

A soutenir publiquement le.....  
Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	Université	Qualité
Mr MADANI SAMAH	Professeur	Univ. A.Mira de Bejaia	Président
Mr ABDESALEM HOUARI	MCA	Univ. A.Mira de Bejaia	Rapporteur
Mr SOFIANE MAHTOUT	MCA	Univ. A.Mira de Bejaia	Examineur
Mr IMAD BELABBAS	MCA	Univ. A.Mira de Bejaia	Examineur

## Remerciements

Je tiens à remercier, particulièrement, Mr Abdesalem Houari qui a déployé des efforts considérables dans la direction de mon mémoire de magistère. Il a affiché une disponibilité sans faille durant toute la période de ce travail. Ses conseils et ses remarques m'ont facilité la finalisation de travail.

Je voudrais aussi exprimer ma gratitude et mes remerciements à l'ensemble des membres de la commission d'examen : Mr Madani Samah, Mr Mahtout Sofiane et Mr Imad Belabbas pour l'honneur qu'il m'ont fait de s'intéresser à ce mémoire.

Je ne pourrais pas manquer de remercier infiniment les enseignants qui ont assuré les cours de l'année théorique : Mr Belkhir, Mr Bouda, Mr. Meziani, Mr Mohamed Meziane, Mr Gherbi, Mr Zenia, et Mme Amatus

# Nomenclature

Les Abréviations les plus utilisées dans ce mémoire :

<b>APW</b>	Onde plane augmentée
<b>ASA</b>	Approximation de la sphère atomique
<b>ASW</b>	Onde sphérique augmentée
<b>BC</b>	Bande de conduction
<b>BV</b>	Bande de valence
<b>BZ</b>	Zone de Brillouin
<b>cfc</b>	cubique à faces centrées
<b>hc</b>	hexagonal compacte
<b>cfc-NaCl</b>	cubique à faces centrées, de type chlorure de sodium
<b>cfc-ZnS</b>	cubique à faces centrées, de type zinc-blende
<b>cc</b>	cubique centré
<b>COHP</b>	Population hamiltonienne d'orbitales cristallines
<b>COOP</b>	Population de recouvrement d'orbitales cristallines
<b>DFT</b>	Théorie de la fonctionnelle de la densité
<b>ECOV</b>	Critère de liaison de l'énergie covalente
<b>ELF</b>	Fonction de localisation électronique
$E_F$	Energie de Fermi
<b>GGA</b>	Approximation du Gradient Généralisé
<b>FM</b>	Ferromagnétique
<b>LDA</b>	Approximation de la densité locale
<b>LSDA</b>	Approximation de la Densité de Spin Locale
<b>NM</b>	Non-magnétique
<b>NSP</b>	Spin non polarisé
<b>PAW</b>	Projecteur d'onde augmentée
<b>PP</b>	Pseudo-potentiel
<b>SP</b>	Spin polarisé

## Table des matières

Introduction générale.....	07
----------------------------	----

### Chapitre 1 : Généralités sur les hydrures et état de l'art

#### I) Généralités sur les hydrures

I-1 Introduction.....	09
I-2 Généralités sur le stockage de l'hydrogène.....	11
I-3 Les hydrures.....	11
I-3-1 Etapes de la formation des hydrures.....	12
I-3-2 Types d'hydrures.....	14
I-3-2-1 Hydrures ioniques.....	14
I-3-2-2 Hydrures covalents.....	14
I-3-3 Hydrures mixtes.....	15
I-3-2-4 Les hydrures intermétalliques.....	15
I-3-2-5 Hydrures interstitiels des métaux de transition.....	16
I-3-2-6 Les hydrures de métaux de transition complexes.....	17
I-3-3 Propriétés des Méthodes de stockage d'hydrogène.....	18
I-3-4 classes de stockage d'hydrogène dans les matériaux.....	19

#### II) Etat de l'art

II-1 Données de la littérature sur les hydrures.....	20
II-2 Hydrures binaires de métaux de transitions.....	22
II-2-1 Généralités sur les hydrures de métaux de transition.....	22
II-2-2 Formation et structure des hydrures de métaux de transition.....	24
II-3 Intérêt et applications des hydrures.....	24

### Chapitre 2 : Cadre théorique et outils numériques

#### I) Bases Théoriques

I-1 Introduction.....	26
I-2 Approximation de Born-Oppenheimer.....	27
I-3 Approximation de Hartree.....	28
I-4 Approximation de Hartree-Fock.....	29
I-5 Théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT).....	31
I-6 Approche de thomas-Fermi.....	31
I-7 Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	32
I-8 Les équations de Kohn-Sham.....	33
I-8-1 Les équations de Kohn-Sham.....	33
I-8-2 Les fonctions de base.....	35
I-8-3 L'auto-cohérence du champ dans la DFT.....	35
I-9 Les Fonctionnelles de corrélation et d'échange de la DFT.....	38
I-9-1 L'Approche Locale de la Densité (LDA).....	38
I-9-2 Approche Locale de la Densité de Spin (LSDA).....	38
I-9-3 Approximation du Gradient Généralisée (GGA).....	39
I-9-4 L'Approximation LDA+U.....	39
I-10 Echantillonnage de la zone de Brillouin.....	39
I-11 Pseudo-potentiels et ondes planes.....	40

I-11-1 Périodicité et symétrie de la structure cristalline.....	40
I-11-2 Approximations générales.....	41
I-11-3 Les pseudo-potentiels ultra-doux (US-PP).....	42
I-11-4 Méthode à plein potentiel de l'onde plane augmentée linéarisée :FP-LAPW.....	43
I-11-5 Projecteur d'onde augmentée : PAW.....	43
I-12 Analyse de la liaison chimique.....	44
I-12-1 Les critères COOP, COHP, ECOV.....	44
I-12-2 La Fonction de Localisation Electronique "ELF".....	45

## **II) La méthode numérique utilisée**

II-1 Introduction.....	46
II-2 La méthode de l'onde sphérique augmentée :ASW.....	46
II-2-1 L'Approximation de la sphère atomique.....	47
II-2-2 Formalisme de la méthode ASW.....	47
II-2-3 Principe variationnel de Rayleigh-Ritz.....	48
II-3 Propriétés explorées par l'ASW.....	49

## **Chapitre 3 : Hydrures de métaux de transition**

### **I) Introduction.....50**

### **II) Hydrures des métaux de transition**

II-1) Energies de formation des hydrures des métaux de transition.....	50
II-2) Structures électroniques des hydrures des métaux de transition.....	52
II-3) Les paramètres de maille des hydrures des métaux de transition.....	53
II-4) Les hydrures de métaux de transition étudiés.....	53
II-4-1) Hydrure de cobalt.....	53
II-4-2) Hydrures de chrome.....	53
II-4-3) Hydrure de Platine.....	54

### **III) Etudes des hydrures de métaux de transition**

#### **III-1) Les monohydrures**

III-1-1) Le monohydrure de cobalt : CoH.....	55
III-1-2) Le Monohydrure du chrome: CrH.....	62
III-1-3) Le monohydrure de platine : PtH.....	65

#### **III-2) Les dihydrures**

III-2-1) Le dihydrure de cobalt : CoH <sub>2</sub> .....	68
III-2-2) Le dihydrure de chrome: CrH <sub>2</sub> .....	71
III-2-3) Le dihydrure de platine: PtH <sub>2</sub> .....	74

## **Chapitre 4**

Conclusion générale.....	77
Références.....	79

## Table des figures

- Fig (1-1) :Diagramme de phases de l'hydrogène (page10)
- Fig (1-2) : Les états de l'Hydrogène (page10)
- Fig (1-3) : Absorption de l'hydrogène par un métal (page13)
- Fig (1-4) :Formation d'hydrures lors de l'absorption de l'hydrogène par des composés Intermétalliques. (page13)
- Fig (1-5) : structures d'hydrures complexes (page18)
- Fig (2-1) :Le cycle auto-cohérent de la résolution des équations de Kohn-Sham. (page36)
- Fig (2-2) :Représentation schématique des différentes méthodes de calculs, construites autour de la DFT (page37)
- Fig(3-1-a) : Energie de formation par molécule de H<sub>2</sub> des monohydrures des MT 3d dans différentes structures cristallines. (page51)
- Fig(3-1-b) :Energie de formation par molécule de H<sub>2</sub> des dihydrures des MT 3d dans différentes structures cristallines. (page51)
- Fig(3-2-a) : Energie de formation par molécule de H<sub>2</sub> des monohydrures des MT 4d dans différentes structures cristallines. (page51)
- Fig(3-2-b) : Energie de formation par molécule de H<sub>2</sub> des dihydrures des MT 4d dans différentes structures cristallines. (page51)
- Fig(3-3) : Densités d'états des monohydrures de métaux de transition 3d type-NaCl. (page52)
- Fig(3-4) : DOS des dihydrures de métaux de transition 3d dans la structure fluorite. (page52)
- Fig (3-5):  $E_T=f(V)$  de CoH dans la structure NaCl (nm et fm) (page56)
- Fig (3-6) :  $E_T=f(V)$  de CoH dans la structure ZnS (nm et fm). (page56)
- Fig (3-7) : Structure de bandes de CoH, calcul non magnétique par la GGA . (page58)
- Fig (3-8) :Structure de bandes de CoH , calcul ferromagnétique par la GGA . (page58)
- Fig (3-9) :Structure de bandes de CoH ,calcul non magnétique par la LDA . (page59)
- Fig (3-10): Structure de bandes de CoH , calcul ferromagnétique par la LDA .  
(a) dans la structure NaCl(b) dans la structure ZnS (page59)
- Fig (3-11): Structure électronique de CoH , calcul non magnétique par la GGA .  
(a) dans la structure NaCl(b) dans la structure ZnS (page60)
- Fig (3-12): structure électronique de CoH , calcul ferromagnétique par la GGA .  
(a) dans la structure NaCl (b) dans la structure ZnS (page60)
- Fig (3-13) : Structure électronique de CoH , calcul non magnétique par la LDA .  
(a) dans la structure NaCl(b) Dans la structure ZnS (page61)
- Fig (3-14) : Structure électronique de CoH , calcul ferromagnétique par la LDA .  
( a) dans la structure NaCl(b) dans la structure ZnS (page61)
- Fig(3-15) : Les courbes ECOV, décrivant les liaisons chimiques de CoH à l'équilibre nm  
(a) dans la structure NaCl. (b) dans la structure ZnS. (page62)
- Fig (3-17) :Variation de l'énergie totale en fonction du volume de CrH (nm et fm).  
(a) dans la structure NaCl (b) dans la structure ZnS (page63)
- Fig (3-18) : Structure électronique de CrH , calcul non magnétique par la GGA .  
(a) dans la structure NaCl(b) dans la structure ZnS (page64)
- Fig (3-19) : Structure électronique de CrH , calcul ferromagnétique par la GGA .  
(a) dans la structure NaCl(b) dans la structure ZnS (page65)
- Fig(3-20) : Les courbes ECOV, décrivant les liaisons chimiques de CrH à l'équilibre, nm  
(a) dans la structure NaCl. (b) dans la structure ZnS (page65)
- Fig (3-21) :Variation de l'énergie totale en fonction du volume de PtH (nm et fm).  
(a) dans la structure NaCl(b) dans la structure ZnS. (page66)

- Fig (3-22) : Structure électronique de PtH , calcul non magnétique par la GGA .  
 (a) dans la structure NaCl (b) dans la structure ZnS (page66)
- Fig (3-23) : Structure électronique de PtH , calcul ferromagnétique par la GGA .  
 (a) dans la structure NaCl (b) dans la structure ZnS (page67)
- Fig(3-24) : Les courbes ECOV, décrivant les liaisons chimiques de PtH à l'équilibre nm  
 (a) dans la structure NaCl (b) dans la structure ZnS (page67)
- Fig(3-25) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille unitaire de CoH<sub>2</sub>  
 calculs nsp et sp. dans les structures (a) pyrite (b) fluorite (page68)
- Fig (3-26) : Structure électroniques: densités d'états du CoH<sub>2</sub> dans la structure fluorite.  
 Configuration non magnétique.(page70)
- Fig(3-27) : Structures électroniques densités d'états du CoH<sub>2</sub> dans la structure fluorite.  
 configuration ferromagnétique.(page70)
- Fig (3-28) Les courbes ECOV, décrivant les liaisons chimiques de CoH<sub>2</sub> dans la structure  
 Fluorite à l'équilibre non magnétique.(page70)
- Fig (3-29) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire  
 du dihydru de chrome (CrH<sub>2</sub>) dans les structures : (a) pyrite, (b) fluorite. (page71)
- Fig(3-30) :Densités d'états électroniques du CrH<sub>2</sub> dans la structure pyrite projetées sur les  
 sites Cr et H . (a) calcul non magnétique. (b) calcul ferromagnétique(GGA).  
 (c) calcul ferromagnétique(LDA) (page73)
- Fig (3-31) : Liaisons chimiques du CrH<sub>2</sub> dans une configuration non magnétique : ECOV  
 projetées pour les interactions Cr-Cr, Cr-H et H-H. (page73)
- Fig (3-32) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille unitaire de PtH<sub>2</sub>  
 calculs (nsp et sp) (a) dans la structure fluorite, (b) dans la structure pyrite. (page74)
- Fig(3-33) ) Structures électroniques: densités d'états (DOS) du PtH<sub>2</sub>, dans la structure pyrite.  
 (a) calcul non magnétique. (b) calcul ferromagnétique. (page75)
- Fig (3-34) : Les courbes ECOV, décrivant les liaisons chimiques de PtH<sub>2</sub> à l'équilibre nm  
 (a) dans la structure pyrite, (b) dans la structure fluorite. (page75)

## Liste des tableaux

- Tab (1-1) : Les principales familles de composés intermétalliques. (page15)
- Tab (1-2) : Les hydrures des métaux de transition et leurs compositions. (page23)
- Tab (3-1) : 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.  
 Les valeurs entre parenthèses correspondent aux résultats expérimentaux. (p53)
- Tab(3-2): Propriétés du CoH à l'équilibre (nm et fm) dans les structures: NaCl et ZnS. (p57)
- Tab(3-3) : Propriétés du CrH à l'équilibre (nm et fm) dans les structures: NaCl et ZnS. (p63 )
- Tab(3-4) : Propriétés du PtH à l'équilibre (nm et fm) dans les structures: NaCl et ZnS. (p66 )
- Tab(3-5) : Propriétés du dihydru de chrome CoH<sub>2</sub> à l'équilibre non magnétique et  
 ferromagnétique dans les structures cristallines : pyrite et fluorite. (p69 )
- Tab (3-6) : Propriétés du dihydru de chrome CrH<sub>2</sub> à l'état d'équilibre non magnétique et  
 ferromagnétique dans les structures : pyrite et fluorite. (p72)
- Tab(3-7) : Propriétés du dihydru de platine PtH<sub>2</sub> à l'équilibre non magnétique et  
 ferromagnétique dans les structures cristallines : pyrite et fluorite. (p74)

---

## Introduction générale

---

L'utilisation de l'hydrogène comme source d'énergie est un objectif prometteur à même d'assurer l'abondance de cet élément nécessaire pour toutes activités : industrie, transport, refroidissement, chauffage, divers appareils de la vie quotidienne.

La recherche d'un mode de stockage de l'hydrogène réunissant tous les aspects de fonctionnalités est une tâche très difficile à accomplir.

Les hydrures de métaux présentent une des alternatives les plus en vue pour emmagasiner l'hydrogène dans leurs structures cristallines. Ce procédé de stockage constitue actuellement le moyen le plus sûr contrairement à d'autres moyens de stockage (par exemple, sous forme gazeuse ou sous forme de liquide cryogénique). Le chargement de l'hydrogène se fait sous pression modérée, et son extraction se fait par un chauffage ou réduction de la pression.

Des efforts considérables doivent être consentis avant d'obtenir des alliages et des composés d'hydrures possédant des caractéristiques intéressantes du point de vue de la quantité de l'hydrogène emmagasiné, des domaines de températures et de pressions où s'effectue l'absorption et la désorption de l'hydrogène, en tenant compte de la durée des cycles de cette dernière.

Parmi les métaux réagissant avec l'hydrogène, les métaux de transition occupent une place de premier rang, ceci en tenant compte des liaisons entre les états du métal de transition et les états de l'hydrogène. Mais il s'avère que les hydrures de métaux de transition 3d, 4d et 5d,  $\text{TH}_x$  (avec  $T=\text{Ti, V, Mn, Fe, Ni, Pd, Pt, \dots}$ ) restent peu étudiés.

Plusieurs autres hydrures métalliques sont connus, dont certains se présentent comme de très bons candidats pour le stockage de l'hydrogène. L'hydrure de magnésium  $\text{MgH}_2$  par exemple est très abondant, peu coûteux et il présente une densité gravimétrique élevée (la masse de l'hydrogène emmagasiné avoisine 7.6 % de la masse de l'hydrure formé), cependant il présente des cinétiques d'absorption/désorption très lentes et une stabilité trop importante impliquant des températures d'absorption/désorption très élevées. L'addition de métaux de transition améliore nettement ces propriétés, d'où l'intérêt de synthétiser des alliages avec les métaux de transition.

Nous nous intéresserons dans ce mémoire aux hydrures de métaux de transition binaires stœchiométrique, plus précisément les monohydrures et 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.

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.

Hormis cette brève introduction, ce mémoire est structuré autour de trois chapitres, suivis d'une conclusion. Dans le premier chapitre, nous présenterons en général les hydrures, en évoquant leurs intérêts et leurs compositions ainsi que leurs capacités de stockage de l'hydrogène. Le premier chapitre comprend aussi l'état de l'art des hydrures de métaux.



Le deuxième chapitre sera consacré au cadre théorique qui se rapporte à ce travail, où on parlera de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT : ses succès ses limites. Nous allons aussi voir les différentes fonctionnelles qui sont utilisées au sein de cette théorie. A la fin de ce chapitre, nous présenterons la méthode de calcul qu'on appliquera dans l'étude de ces hydrures.

Enfin, dans le troisième chapitre nous exposerons les résultats des calculs réalisés dans le cadre de la DFT en appliquant la méthode de l'onde sphérique augmentée (ASW) pour explorer et analyser les propriétés électroniques, magnétiques et des liaisons chimiques des monohydrures et les dihydrures de Co, Cr et Pt. Dans l'analyse de ces hydrures, on procédera par deux approximations : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). On déterminera pour les différents hydrures les propriétés de l'état d'équilibre dans les structures cubiques à faces centrées de type NaCl et ZnS dans le cas des monohydrures et pour les dihydrures nous considérerons les structures cubiques pyrite et fluorite . Par la suite, nous nous pencherons sur la structure électronique et la nature des liaisons chimiques dans les états d'équilibre de ces hydrures.

# Chapitre 1

---

## Généralités sur les hydrures et état de l'art

---

### I- Généralités sur les hydrures

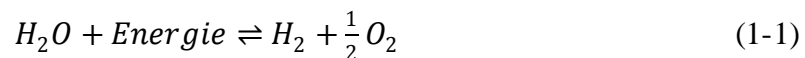
#### I-1) Introduction

L'accès à l'utilisation de l'énergie pour des populations de plus en plus nombreuses était l'un des plus grands accomplissements du progrès des précédentes décennies, ce qui a entraîné une industrialisation à grande échelle et une croissance économique rapide engendrant un confort pour de larges franges de l'humanité.

L'un des défis du 21<sup>ème</sup> siècle est d'assurer un approvisionnement soutenu des besoins grandissants en ressources énergétiques, sans détruire la richesse de l'humanité.

Actuellement les carburants fossiles représentent la source principale de l'énergie consommée dans le monde, mais l'épuisement des réserves de pétrole, de gaz naturel et de charbon d'une part et les effets néfastes qu'ils causent à l'environnement (destruction de la couche d'Ozone, réchauffement de la terre, effet de serre, pollution, ..... ) imposent la substitution de ces modes de consommation de l'énergie par des ressources plus abondantes, plus fiables et qui limiteront les changements climatiques pour mieux préserver le milieu naturel et la qualité de la vie sur la terre.

L'hydrogène est un moyen idéal pour la génération, le transport et la conversion de l'énergie dans son concept le plus large d'énergie propre, il est donc considéré comme une source d'énergie prometteuse pour diverses applications, en particulier les applications mobiles (véhicules, dispositifs portatifs,...), l'abondance de l'hydrogène dans la nature, avec l'eau comme source principale d'hydrogène, lui confèrent ce rôle d'énergie de l'avenir. L'eau forme de l'hydrogène suivant la réaction d'électrolyse réversible.



Par la suite l'Hydrogène produit est utilisé, comme tant d'autres procédés, pour générer de l'électricité.

Cependant il y a plusieurs défis à surmonter avant que ceci ne devienne une réalité, le stockage de l'hydrogène représente un impératif pour réaliser cet objectif.

-Propriétés de l'hydrogène : L'hydrogène est un solide à basse température (-262°C) de densité 70.6 Kg/m<sup>3</sup>. A hautes températures, il est gazeux, sa densité est de 0.089886 Kg/m<sup>3</sup> à 0°C et sous une pression de 1bar. L'hydrogène est à l'état liquide dans une zone très restreinte, entre le point triple et le point critique (fig 1-1), sa densité est 70.8 Kg/m<sup>3</sup> à -253°C.

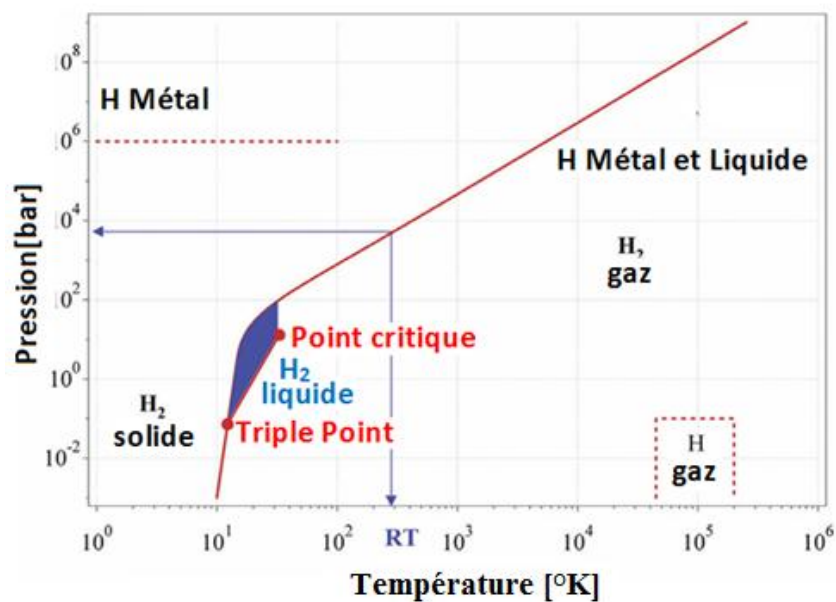


Fig 1-1 Diagramme de phases de l'hydrogène[1]

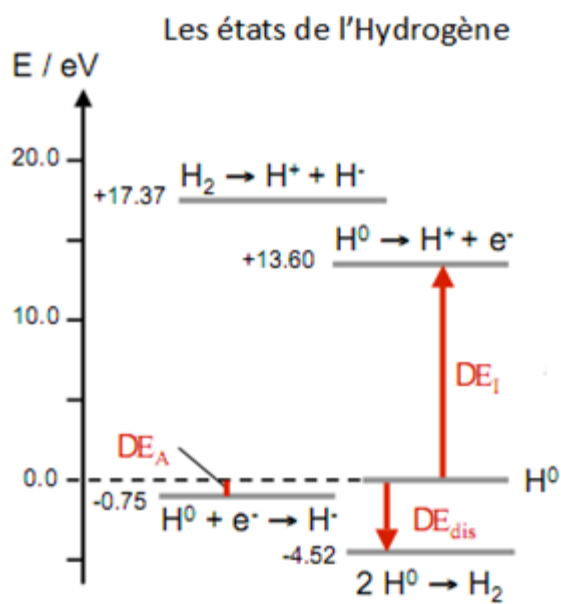


Fig 1-2 Les états de l'Hydrogène [2]

A températures ambiantes l'état de l'hydrogène est décrit par l'équation de Van der waals :

$$p(v) = \frac{nRT}{v-n.b} - a \frac{n^2}{v^2} \quad (1 - 2)$$

$p, v, T$  et  $n$  et sont respectivement la pression, le volume, la température et le nombre de moles du gaz d'hydrogène.  $R$  est la constante des gaz,  $a$  est une constante du dipôle d'interaction ou de répulsion,  $b$  représente le volume occupé par les molécules de  $H_2$ . [3]

L'hydrogène a un comportement ambivalent, en effet il se comporte parfois comme un anion  $H^-$  ou un cation  $H^+$  dans les composés ioniques, par ailleurs il entre dans liaisons covalentes, notamment avec le carbone. Enfin, il exhibe un caractère métallique dans les alliages et les composés intermétalliques à température ambiante. La figure (1-2) illustre les différents états de l'hydrogène et leurs énergies.

## **I-2) Généralités sur le stockage de l'Hydrogène**

L'Hydrogène peut être stocké sous plusieurs formes, comme gaz comprimé, liquide cryogénique ou solution solide par combinaison chimique ou physique avec un matériau tel que les hydrides de métaux et les hydrides de composés complexes ou les matériaux de carbone (nanotubes de carbone, nano fibres de carbone), par l'hydrogène peut être générer de la dissolution de l'éthanol (procédé utilisé comme bio carburant dans les véhicules). Chacune de ces méthodes possède des attributs attractifs pour le stockage de l'hydrogène.

Des technologies, disponibles permettent d'emmagasiner l'hydrogène par le changement de son état physique à l'état gazeux ou liquide dans des réservoirs sous haute pression ou cryogéniques mais les équipements utilisés dans ces types de stockages traditionnels subissent des complications liées au fait que la température d'ébullition de l'Hydrogène ( $-252,87^\circ C$ ) ou ( $20.4^\circ K$ ) est très basse et sa densité à l'état gazeux sous la pression atmosphérique est petite ( $0,08988 g/L$ ) [4]. Maintenir l'hydrogène à l'état liquide nécessite un coût énergétique important pour son refroidissement [5]. Cette perte d'énergie est équivalente à plus de 40% de l'énergie contenue dans l'hydrogène stocké [6], il faut aussi tenir compte du fait que l'hydrogène liquide subit des pertes par évaporation. Le stockage de l'hydrogène à l'état gazeux nécessite des réservoirs lourds pour résister à la haute pression, de même la compression de l'hydrogène à environ 35MPa consomme 20% de l'énergie que libérera cet hydrogène.

Ainsi le stockage de l'hydrogène à l'état liquide ou gazeux impose des conditions de sécurité rigoureuses, surtout quand il sera utilisé dans le future comme carburant pour les véhicules à zéro émission, dans ce cas précis, des réservoirs qui résistent aux chocs sont nécessaires pour éviter les risques d'explosion. L'Hydrogène à l'état solide, à travers les composés hydrides représente la solution la mieux sécurisée pour le stockage de l'hydrogène.

## **I-3) Les hydrides**

Un hydride est un composé chimique de l'hydrogène avec d'autres éléments. A l'origine le terme « hydride » 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 [7], 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 dihydride de vanadium

est  $11.4 \times 10^{22}$  soit l'équivalent du double dans l'hydrogène solide à 4.2 °K[8] et la densité volumique de l'hydrogène emmagasiné dans les métaux est de 60% plus élevée que celle de l'hydrogène liquide[9].

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.

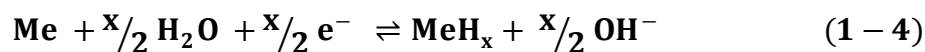
### I-3-1) Etapes de la formation des hydrures

Beaucoup de métaux et alliages réagissent avec l'Hydrogène pour former des hydrures de métaux suivant deux voix possibles d'hydrogénation des métaux[10] :

\*chimisorption par dissociation de la molécule  $H_2$



\*\*transformation électrochimique de l'eau



où: Me 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 êtres 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 plus part 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  $H_2$  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 1-3) comme suit :

- ❖ La molécule de l'hydrogène s'approche de la surface du métal.
- ❖ Interaction de la molécule  $H_2$  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.

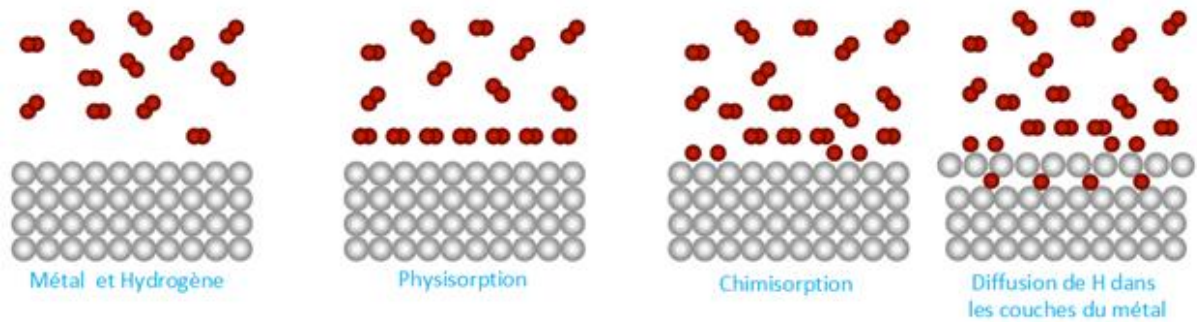


Fig 1-3 Absorption de l'hydrogène par un métal [11]

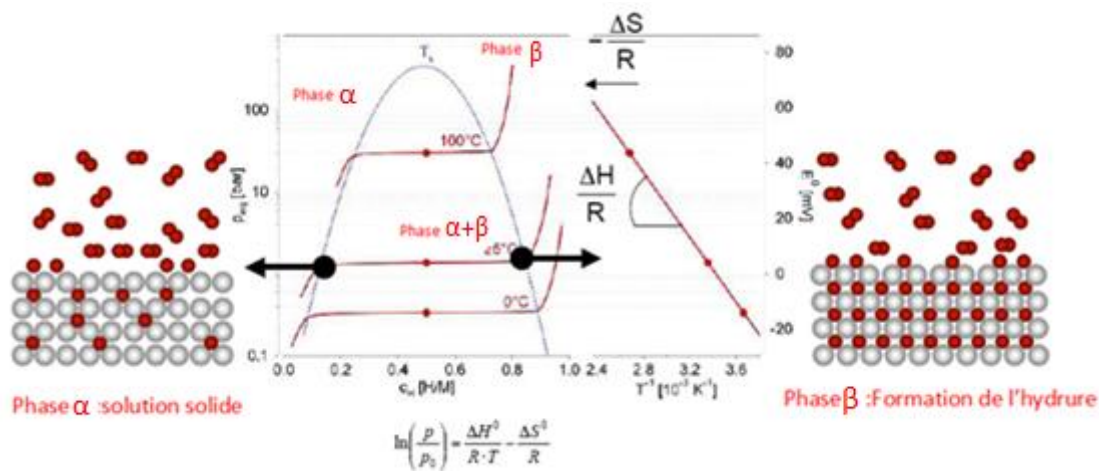


Fig1-4 Formation d'hydrides lors de l'absorption de l'hydrogène par des composés intermétalliques. [11]

La figure (1-4) représente :

- ❖ A gauche, la formation d'hydrides 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'hydride. 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 :

$$\ln \left( \frac{p}{p_0} \right) = \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} - \frac{\Delta S}{R} \quad (1 - 5)$$

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

### I-3-2) Types d'hydrures

Les hydrures peuvent être classés selon les types de liaisons et la nature des substances liées :

- \*Hydrures métalloïdiques à liaison covalente ;
- \*Hydrures métalliques ;
- \*Hydrures ioniques ;
- \* Hydrures à liaison covalente ;
- \* Composés d'insertion de l'hydrogène dans un réseau métallique ;

Dans les hydrures contenant des éléments des groupes principaux, l'électronégativité d'un élément en rapport à l'Hydrogène détermine si le composé est de l'un des deux premiers types. Les métaux électropositifs, à la gauche du tableau périodique, forment des hydrures covalents bien que la silane ( $\text{SiH}_4$ ) soit une des exceptions. En effet  $\text{SiH}_4$  est un hydrure métallique[12] et se caractérise par sa supraconductivité[13].

#### I-3-2-1) Hydrures ioniques

Dans les hydrures ioniques, l'hydrogène se comporte Comme un élément électronégatif et capte un électron du métal pour former l'ion hydrure ( $\text{H}^-$ ) obtenant la configuration stable de l'Hélium. L'autre élément est un métal plus électropositif que l'Hydrogène, en général un métal alcalin ou alcalino-terreux. Ces hydrures sont binaires s'ils comportent seulement deux éléments y compris l'Hydrogène. La formule chimique des hydrures binaires ioniques est  $\text{MH}$ , comme dans l'hydrure de Lithium, ou  $\text{MH}_2$ , comme dans l'hydrure de magnésium ( $\text{MgH}_2$ ).

Les hydrures de Gallium, d'Indium, de Thallium et de Lanthanides sont aussi ioniques. Leur structure est totalement cristalline, ils sont obtenus par la réaction suivante :



Cette réaction est réversible et son sens est déterminé par la température et la pression du gaz d'hydrogène, au dessus d'un certain niveau de pression (pression d'équilibre) la réaction évolue dans le sens direct et il y a formation d'hydrure, en dessous de ce niveau l'hydrure libère son hydrogène.

Lorsque le métal aurait absorbé de l'hydrogène son comportement est caractérisé par 3 paramètres : Pression d'équilibre- Température-Composition.

Les hydrures des alcalins et ceux des alcalino-terreux sont plus denses que les métaux alcalins et alcalino-terreux purs.

#### I-3-2-2) Hydrures covalents

Dans les hydrures covalents, l'hydrogène est lié par une liaison covalente à des éléments électropositifs : Bore, Aluminium et Béryllium. Les hydrures covalents se trouvent dans toutes les phases (solide, liquide, gaz). Dans les structures des hydrures covalents les attractions entre les électrons de valences sont très faibles, pour cette raison ils sont volatils à la température ambiante et la pression atmosphérique. Généralement les hydrures covalents exhibent des structures non symétriques.

Les hydrures d'Aluminium et de béryllium sont des polymères à cause de leurs liaisons multiples. Les propriétés des hydrures covalents varient individuellement.

### I-3-2-3) Hydrures mixtes

Les hydrures mixtes sont des composés de structure intermédiaire des précédents, se sont les plus utilisés en chimie de synthèse. Dans leur structure, les atomes d'Hydrogène sont liés de manière covalente à un atome plus électropositif, formant un anion, auquel se rajoute naturellement un cation. Les plus courants de ces hydrures sont le borohydrure de sodium et l'aluminohydrure de Lithium.

### I-3-2-4) Les hydrures intermétalliques

Les hydrures intermétalliques peuvent adsorber et désorber des quantités importantes d'hydrogène par réaction chimique entre l'hydrogène et l'intermétallique, sans une grande compression de la structure intermétallique ; dans ce cas les atomes d'hydrogène sont diffusés d'une manière compacte dans les mailles de l'intermétallique. Cette façon de stocker de l'hydrogène est plus sécurisée que son stockage à l'état liquide ou gazeux et présentent une densité volumique plus importante que l'hydrogène liquide. Les hydrures intermétalliques sont utilisés dans les batteries rechargeables mais malheureusement les métaux qui absorbent des quantités considérables d'hydrogène sont lourds et /ou chers ce qui implique des efforts de recherche soutenus pour synthétiser des hydrures plus appropriés pour des applications fonctionnelles. A priori il faut sélectionner les métaux aptes à être compétitifs pour le stockage d'hydrogène. De nombreuses études ont été menées pour expliquer la stabilité des hydrures leurs stœchiométrie et les sites préférentiels des atomes d'hydrogène insérés. La stabilité des hydrures est conditionnée par deux règles empiriques :

- 1) La distance interatomique H-H doit être au moins de 2,1 Å.
- 2) Le rayon du trou interstitiel doit être d'au moins 0,4 Å pour que le site soit adapté à l'insertion des atomes d'Hydrogène.[7]

Ces deux règles ont permis la prédiction de nouveaux hydrures, chose qui a été vérifiée plus tard expérimentalement.

La revue de Yvon et Fischer [14] déclare que  $K_2ReH_9$  et  $Th_2AlH_4$  n'obéissent pas à la première règle précédente. La nature de  $K_2ReH_9$  est un hydrure complexe non métallique alors que  $Th_2AlH_4$  est un hydrure métallique.

Les intermétalliques aptes à absorber de l'hydrogène sont regroupés dans les familles suivantes :[11]

Composé intermétallique	Prototype	Structure
$AB_5$	$LaNi_5$	Phases de Haucke, hexagonale
$AB_2$	$ZrV_2, ZrMn_2, TiMn_2$	Phases de laves, hexagonale ou cubique
$AB_3$	$CeNi_3, YFe_3$	Hexagonale, type $PuNi_3$
$A_2B_7$	$Y_2Ni_7, Th_2Fe_7$	Hexagonale, type $Ce_2Ni_7$
$A_6B_{23}$	$Y_6Fe_{23}$	Cubique, type $Th_6Mn_{23}$
$AB$	$TiFe, ZrNi$	Cubique, type $CsCl$ ou $CrB$
$A_2B$	$Mg_2Ni, Ti_2Ni$	Cubique, type $MoSi_2$ ou $Ti_2Ni$

Tab (1-1) Les principales familles de composés intermétalliques.[11]



Dans tous les composés de ce tableau l'élément A (généralement une terre rare ou élément de transition) a une grande affinité avec l'hydrogène, contrairement à l'élément B (élément de transition, à l'exception du nickel(Ni) qui est un excellent catalyseur pour la dissolution de l'hydrogène.

Les hydrures des systèmes intermétalliques( $A_Y B_Z H_X$ ), sont composés de métaux comme Sc, Y, Ti, Zn d'une part et de métaux de transition 3d d'autre part tels que Fe, Co, Ni, comme  $ScFe_2$  possèdent des propriétés magnétiques très prometteuses.

- La famille  $AB$  forme des hydrures stables à température ambiante.
- La famille  $AB_2$  présentent des caractéristiques cinétiques d'absorption et désorption favorables et des capacités d'insertion d'hydrogène très élevées, grâce à l'existence d'un grand nombre d'interstices dans la maille.  
Exemple :  $GdMn_2$ , de structure C15, forme des hydrures de composition  $GdMn_2H_x$ , avec  $x=1$  ou  $2$  [15].
- La famille  $AB_5$  : ces intermétalliques ont une très grande capacité d'insertion de l'hydrogène.  
Exemple :  $LaNi_5$  peut insérer dans sa maille 6 atomes H.
- La famille  $AB_3$  comme  $ZrAl_3$  et  $InPd_3$ , ce dernier forme un hydrure de composition  $InPd_3H_{0,89}$  (de structure type anti-perovskite) dans lequel les atomes ont la même mobilité que dans l'hydrure de Palladium  $PdH_2$  [16].

Actuellement des recherches sont menées pour améliorer les capacités de stockage des intermétalliques sous la pression et à température ambiante et augmenter leur stabilité durant les cycles de charge et de décharge de l'hydrogène par l'addition d'éléments, notamment les éléments de transition, pour former des alliages appropriés à ces caractéristiques.  $Zr_2Fe$ ,  $Zr_2Co$  et  $Zr_2Ni$  cristallisent dans la structure type  $CuAl_2$ , tandis que leurs hydrures ont des structures cristallines différentes :

\* $Zr_2MD_5$  ( $M=Fe, Co$  et  $D=deutérium$ ) subissent un changement de symétrie lors du passage de la structure du composé intermétallique à la structure de l'hydrure intermétallique.

\*\*  $Zr_2Ni$  forme l'hydrure  $Zr_2NiH_{4,74}$  sans changement de symétrie lors du passage à l'hydrure.

### I-3-2-5) Hydrures interstitiels des métaux de transition

La nature des liaisons dans les hydrures interstitiels des métaux de transition change d'un élément à un autre et dépend des conditions externes comme la température et la pression. Dans certains cas, la molécule d'hydrogène se dissocie et les atomes d'hydrogène s'installent dans les interstices du réseau cristallin et très souvent, il n'y a pas de stœchiométrie, il s'agit plutôt d'une solution solide de l'hydrogène. L'hydrogène piégé dans le réseau peut y émigrer, réagir avec les impuretés présentes (qui forment généralement des alliages), l'hydrogène inséré peut aussi changer les propriétés du matériau hôte.

La composition de l'hydrure de palladium n'est pas tout à fait bien connue, il est probablement de structure  $PdH_2$ . Le palladium peut absorber jusqu'à 900 fois son propre volume d'hydrogène à température ambiante par conséquent il est l'un des meilleurs moyens pour transporter l'hydrogène les piles utilisées comme source d'énergie pour les véhicules.

La quantité de l'hydrogène libérée par les hydrures de métaux dépend plus de la température et de la pression de l'hydrure que de sa composition chimique.

Ces composés ont une grande densité volumique (rapport entre le volume d'hydrogène emmagasiné et le volume du métal), 60% de plus que l'hydrogène liquide, mais le facteur le plus déterminant pour l'utilisation de ces hydrures dans les applications mobiles, comme source d'énergie, est leur densités massiques en hydrogène, malheureusement la majorité de ces composés emmagasinent une petite masse d'Hydrogène. Exemple :  $\text{FeTiH}_2$ [17] contient seulement 1.9% (en masse de  $\text{H}_2$ ).

Les hydrures de métaux légers, à base par exemple de lithium, d'Aluminium ou Magnésium ont une capacité massique de stockage d'Hydrogène plus élevée, ce qui les rend aptes à être utilisés dans les applications mobiles, mais leur compétitivité dans ce domaine est amoindrie par le fait qu'ils présentent une cinétique d'Absorption/Désorption très lente, de plus la désorption se fait à une température de plus de 300 °C.

Après la découverte par Leibowitz *et al.* en 1958[18] que le composé métallique  $\text{ZrNi}$  réagit de façon réversible avec l'hydrogène pour former des hydrures oscillant entre deux structures, l'une  $\text{ZrH}_2$  est stable et l'autre  $\text{NiH}$  est instable. Depuis des centaines de nouveaux hydrures intermétalliques capables d'absorber et de désorber l'Hydrogène, sous une température ambiante, ont été révélés.

Initialement les hydrures métalliques étaient destinés pour servir comme ralentisseurs pour les petits réacteurs nucléaires, par la suite un grand intérêt leur est porté avec la découverte par les chercheurs de Philips, en 1970, de l'hydrure  $\text{LaNi}_5\text{H}_{6,7}$ [19] et depuis les recherches dans ce domaine ne cessent de s'intensifier, en s'orientant vers des capacités massiques de stockage de plus en plus grandes et une meilleure réversibilité de l'hydrogène emmagasiné tout en réduisant le temps de l'absorption et de la désorption en opérant dans un champ de pressions et de températures compatibles avec le domaine des applications où sera utilisé l'hydrogène comme source d'énergie nouvelle.

Les hydrures de métaux utilisés pour le stockage d'hydrogène doivent avoir un rapport entre la masse de l'hydrogène stocké et la masse du matériau qui reçoit dans sa structure métallique cet hydrogène, en parallèle l'hydrure ne doit pas être assez stable pour qu'il puisse libérer l'hydrogène stocké sous les conditions normales, sans un grand chauffage. Dans la pratique, il est nécessaire de trouver des matériaux qui ont, au moins, une capacité massique de stockage d'hydrogène de 6% , avec la capacité de libérer l' Hydrogène, sous la pression atmosphérique, et à environ 100°C , température usuelle des applications mobiles.

### I-3-2-6) Les hydrures de métaux de transition complexes

Ils constituent relativement une nouvelle classe de composés, le premier composé qui caractérise complètement cette catégorie d'hydrures a été découvert en 1964, il s'agit de  $\text{K}_2\text{ReH}_9$  depuis, l'intérêt pour ces matériaux augmente continuellement, cet intérêt est tiré par leur grande capacité massique de stockage d'hydrogène. Certains métaux de transitions forment des hydrures avec les éléments des groupes 1 et 2 du tableau périodique, par exemple  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  se forme lorsque chaque atome Mg cède 2 électron à l'ion complexe  $(\text{NiH}_4)^{4-}$ . Les caractéristiques de ces composées sont en grande partie non explorées.

La formule générale des hydrures complexes de métaux de transition simples est  $\text{A}_x\text{MH}_y$  ; où A est un alcalin ou alcalino-terreux et M est en général un métal de transition.

Les premiers métaux de transitions ont une forte tendance pour la formation d'hydrures et cette tendance décroît en avançant dans la série des métaux de transitions.

Des analyses détaillées des changements dans la structure de bande et la densité d'électrons lors de la formation de l'hydrure permettent de comprendre l'énergie de formation de l'hydrure en se basant sur trois contributions.

La première contribution est l'énergie de conversion de la structure cristalline du métal à la structure formée par les ions du métal dans l'hydrure (en général cubique à faces centrées). En particulier dans les métaux qui ont une forte préférence pour la structure cubique centrée, tel V et Cr, la tendance à la formation d'hydrure diminue significativement, c'est l'effet structural qui est déterminé par la topologie des ions du métal dans la structure de l'hydrure. La deuxième contribution, qui est la plus dominante pour de nombreux métaux, elle se rapporte à la perte de la cohésion de l'énergie lorsque la structure du métal s'étend à la formation de l'hydrure. Cette extension de la structure du métal diminue la cohésion de l'énergie et ceci est un obstacle à la formation de l'hydrure, notamment par les métaux de transitions qui se trouvent en parcourant la série des métaux de transitions du milieu vers la fin, car ils ont une grande cohésion de l'énergie. Cette composante de l'énergie de formation des hydrures est appelée, effet élastique. La troisième contribution à l'énergie de formation de l'hydrure, appelée effet chimique, représente l'énergie de liaison chimique entre l'hydrogène et le métal où l'hydrogène sera inséré. C'est l'unique contribution négative et par conséquent elle est la plus favorable à la formation de l'hydrure. [20]

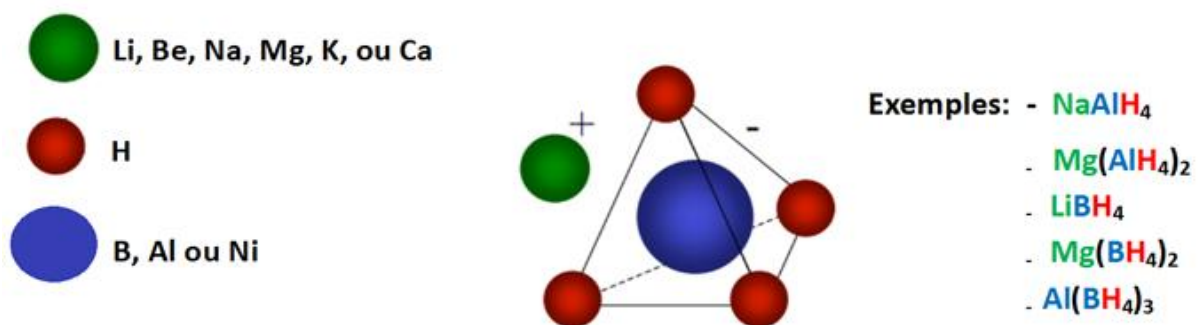


Fig (1-5) structures d'hydrures complexes [11]

### I-3-3) 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 (80 MPa), 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 H<sub>2</sub>).
- ✓ 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°C et P = 1 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 densités volumique et massique de l'hydrogène sont très faibles.

$$\rho_v = 20 \text{ Kg } H_2 \cdot m^{-3} \text{ et } \rho_m = 4\% (\text{en masse de } H_2)$$

- ✓ 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 :  $\rho_v = 150 \text{ Kg } H_2 \cdot m^{-3} \text{ et } \rho_m = 2\%$ .
- ✓ Stockage dans les composés complexes : ces composés absorbent de l'hydrogène en grande quantité (ex  $(AlH_4)^-$  ou  $(BH_4)^-$ ), 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 :  
 $T > 100^\circ C, P = 1 \text{ bar } \rho_v = 150 \text{ Kg } H_2 \cdot m^{-3} \text{ et } \rho_m < 18\%$ .
- ✓ 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 :  $\rho_v > 150 \text{ Kg } H_2 \cdot m^{-3} ; \rho_m < 40\%$ .
- ✓ L'Hydrogène peut être stocké sous d'autres formes : nanotubes de carbone (nanostructures de carbone), les structures nanoporeuses (zéolites), MOF (métal-organic-frameworks), glaces sphères... [11]

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  $A_x B_y H_z$  sa densité gravimétrique est donnée par :  $\rho_m = \frac{z m_H}{x m_A + y m_B + z m_H}$ , où  $m_H, m_A, m_B$  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.

### I-3- 4) 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 désorber son hydrogène, en 1996 Bagdanovic et Schwickardi montrèrent que la décomposition de  $NaAlH_4$  peut être favorisée avec la température, par la présence de  $TiCl_3$  [21]. 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  $LiBH_4$  [17].

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.*[22] et Giessen et Riestères[23] 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[24] et Magee *et al.*[25] 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'emmagasinage 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  $ZrNiAlH_{0,666}$ .

\* H occupe la position 4h dans LaNiIn avec l'hydrure de composition  $LaNiInH_{1,333}$ .

## **II) Etat de l'art**

### **II-1) Données de la littérature sur les hydrures**

L'absorption de l'hydrogène dans les matériaux est d'une importance universelle compte tenu de l'intérêt d'un tel phénomène. Le stockage de l'hydrogène n'est pas toujours permis dans tout les métaux, il dépend de la stabilité des hydrures obtenus. L'objectif visé par le stockage de l'hydrogène dans les hydrures était de former des hydrures avec un rapport entre l'hydrogène et le métal assez élevé, mais à côté de ce critère, il ne faut pas que l'hydrure soit très stable à tel point qu'il ne libère l'hydrogène stocké sans chauffage.

Exemple :-l'alliage Nickel-Magnésium a une capacité massique de stockage d'hydrogène très élevée, il libère cet hydrogène à 300°C.

-l'hydrure d'aluminium  $AlH_3$  est instable et peut être utilisé comme source d'énergie pour les applications portatives.

L'analyse de la stabilité des hydrures de métaux constitue la clé pour la compréhension des potentialités de stockage d'hydrogène dans ces hydrures, il a été établi que la structure électronique des hydrures est un facteur déterminant pour leur stabilité. en parcourant le tableau périodique de la classification des éléments on remarque : [20]

\*Les alcalins forment des mono- hydrures de structure type-chlorure de sodium (LiH, NaH, KH.....) , (de structure NaCl).

\*L'hydrure de magnésium  $MgH_2$  a une structure rutile(type-oxyde de titane  $TiO_2$ ) bien qu'à haute pression il exhibe une structure fluorite( type- $CaF_2$  , fluore de calcium) de structure cubique à faces centrées.

\*Les alcalino-terreux forment des di hydrures dans la structure du type  $-Co_2Si$ . En général les métaux alcalins et alcalino-terreux forment des hydrures ioniques où l'hydrogène capte une charge électrique négative( $H^-$ ).

\*Les métaux de transition, principalement les métaux de transition légers forment des hydrures stables, avec une dominance pour les dihydrures de structure fluorite ( $CaF_2$ ). Cette caractéristique est partagée avec les terres rares (RE).

\*L'addition de l'Hydrogène aux di hydrures de La et Y mène à la formation des tri hydrures de structure type  $BiF_3$ .La structure de  $BiF_3$  peut dériver de l'insertion d'hydrogène dans les positions octahedrales de la maille cubique à faces centrées (cfc) du métal.

\*La structure de l'hydrure de Thorium ( $ThH_2$ ) est obtenue à basse température .

\* Pour les hydrures de Ti, Zr, Hf c'est une structure tétragonale déformée, une variante de la structure fluorite.

\*Les métaux V, Nb et Ta forment tous des solutions solides de l'hydrogène dans une structure cfc au dessus d'une certain température ; lorsque la concentration de l'hydrogène est très élevée Nb et V forment des dihydrures de structure  $CaF_2$ .

\* Les éléments du milieu vers la fin de la série des métaux de transition ne forment pas d'hydrures stables sous les conditions normales, ce qui indique que leur énergie de formation est positive. Cependant, certains parmi ces métaux de transition forment des hydrures ,quand le gaz d'hydrogène est soumis à haute pression, ce qui suggère que leur énergie de formation est assez basse. L'hydrure de cuivre  $CuH$  est instable (sa structure wurtzite)[26]. Les hydrures de zinc(Zn) et le cadmium(Cd) peuvent êtres synthétiser mais ils sont instables et leur structures ne sont pas connues[27]. Uniquement un nombre réduit d'éléments de métaux de transition forment des hydrures de métaux solides stables. L'indium forme l'hydrure instable  $InH_3$  ,sa structure se polymérise pour former des macromolécules.

\*Les métaux de transition Cr, Mo, Mn ,Tc, Re, Fe et Co forment des hydrures dans la structure hexagonale compacte (hcp). Les hydrures de structure hexagonale compacte du groupe VI : Cr et Mo ont une composition M-H (Métal-Hydrogène) [65].

\*Les autres hydrures existent dans divers composés et sont considérés comme des solutions solides de l'hydrogène où les sites interstitiels de la structure du métal sont occupés par les atomes de l'hydrogène d'une manière aléatoire ou dans une superstructure ordonnée .

\*Dans la structure hexagonale compacte (hcp) des hydrures de Fe et des métaux du groupe VII (Mn,Tc et Re) les atomes d'hydrogène occupent les sites interstitiels octaédriques [65].

\*Le nickel magnésium a une capacité de stockage d'hydrogène relativement élevée mais il libère cet hydrogène à haute température, l'hydrure métallique du nickel est utilisé pour les batteries rechargeable.

\* Les hydrures instables tels que  $AlH_3$  peuvent êtres utilisés comme source d'hydrogène pour les applications portatives d'énergie.

\* Le magnésium considéré comme archétype des hydrures et le lithium forme respectivement des hydrures de composition  $MgH_2$  et  $LiH$  se caractérisent par des capacités massiques de stockage d'hydrogène très élevées (7 et 13% respectivement).

Le magnésium est un métal léger, pas cher peut absorber de l'hydrogène et former l'hydruure  $MgH_2$  qui a une capacité massique de stockage d'hydrogène de 7,6% [17]. Sur le plan pratique,  $MgH_2$  présente des cinétiques d'absorption/désorption très lentes et une stabilité thermodynamique trop importante impliquant des températures d'absorption/désorption de l'ordre de 300°C .

L'expérience montre que l'addition d'un catalyseur comme le palladium (Pd) à la surface du métal favorise la dissolution des molécules  $H_2$ , de nombreuses études ont été menées pour améliorer les cinétiques des réactions d'hydruration/déhydruration du magnésium par le mélange avec un métal de transition (Ti, V, Mn, ...). L'expérience révèle que le broyage mécanique de poudre de  $MgH_2$  avec des agrégats réactifs .

Exemple : une poudre de composition chimique ( 95% de  $MgH_2$  ,5%de Mg) mélangée à 5% d' atomes de métaux de transitions 3d comme le Titanium Ti ou Niobium Nb ou Vanadium V [24] ou des oxydes de métaux de transition 3d comme le  $Cr_2O_3$ . Le produit de ce procédé de Co-broyage et d'hydruration sous l'atmosphère d'argon est analysé à différentes durées par (XRD), diffraction à rayons X. Les résultats montrent une augmentation de la vitesse d'absorption/désorption de  $MgH_2$ , transformation de tout le Mg en  $MgH_2$ , ce processus est suivi de la formation d'hydrures binaires non stœchiométriques de métaux de transition  $MH_x$  et l'absorption d'hydrogène augmente avec la durée, on note la formation des phases suivantes :

a) dans le cas du Titanium Ti :l'hydruure de magnésium se cristallise dans la structure de type  $\beta - MgH_2$ (structure rutile) et des traces de  $Mg(OH)_2$  accompagné de la formation des hydrures de Titanium  $TiH_{1.7}$ (pour  $2\theta=35^\circ$ ) et  $TiH_{1.92}$  .[28]

b) dans le cas du vanadium : formation de  $VH_x$  durant le broyage de Mg avec l'addition de 5% d'atomes de V et sa réaction avec l'hydrogène mène à la formation de l'hydruure  $VH_{0.5}$ , l'expérience montre l'accroissement des capacités massiques de stockage d'hydrogène de  $MgH_2$  en ajoutant 5% d'atomes de V et aussi en prolongeant la durée de la réaction.[28]

c) dans le cas du Niobium, il se passe presque la même chose comme dans le cas du vanadium, à part que la masse de d'hydrogène stocké est plus petite, ceci est dû à la masse atomique du Niobium. L'expérience révèle la formation de  $NbH$ ,  $NbH_{0.8}$  et  $NbH_2$ [28].

Cette formation d'hydrures, non stœchiométriques, est un facteur essentiel pour l'accroissement du processus d'absorption/désorption de l'hydrogène dans le métal du Mg. Cet effet est expliqué par la forte diffusion de l'hydrogène par les hydrures  $MH_x$ .

## **II-2) Hydrures binaires de métaux de transitions**

### **II-2-1) Généralités sur les hydrures de métaux de transition**

L'Hydrogène réagit, à haute température, avec un grand nombre de métaux de transitions et leurs alliages pour former des hydrures. Cette réaction est plus active , principalement avec les éléments électropositifs, i.e. Sc, Yt, Lanthanides, Actinides et les éléments des groupes de Ti (Ti, Zr, Hf) et de V (V, Nb, Ta).

Les hydrures binaires des métaux de transitions ont un caractère métallique prédominant, pour cette raison, ils sont généralement appelés comme « hydrures métalliques » . Les hydrures binaires de métaux de transitions sont de bons conducteurs, ils ont une apparence métallique ou de graphite, souvent ils sont mouillés dans Hg. Beaucoup d'hydrures de métaux de transitions ont des compositions ( $MH_x$ ) non stœchiométrique (i.e.  $x \neq 1, 2, 3 \dots$  ),ou sous la forme de systèmes multiphasés.

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 [29] 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.* [30] 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)[20] pour trouver le minimum de l'énergie totale puis pour les cas connus pour leurs caractères magnétiques des calculs spin-polarisés 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 type. 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>x</sub> (non-stoichiometric rocksalt)	<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>x</sub> (NiMo <sub>x</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> ) HfH <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 (1- 2) Les hydrures des métaux de transition et leurs compositions[31,32 ,33,34,35]



## **II-2-2) Formation et structure des hydrures de métaux de transition**

Durant les dernières décennies, les techniques de compression du gaz d'Hydrogène jusqu'à quelques gigapascals 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 où 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  $TcH_x$  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  $Mn_2H$ .
- Aucune ordre des atomes d'hydrogène n'est observé dans les hydrures de structure hcp  $ReH_{0.23}$  et  $FeD_{0.42}$  (D est un isotope de l'hydrogène, le deutérium).

## **II-3) 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  $RE_xT_y$  (RE élément terre rare et T est un élément de transition 3d). Les principaux effets sur la structure électronique de la matrice liés 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 deutérium D et le tritium T. Les trois isotopes forment des molécules covalentes diatomiques (H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, T<sub>2</sub>). 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<sub>2</sub>) 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'emmagasiner de l'hydrogène dans les métaux à l'échelle industrielle 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 [36].

-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 températures, 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 [37] 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 tels que NaAlH<sub>x</sub> [38]. 3) Former d'autres hydrures ayant 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.

## Chapitre 2:

---

### Cadre théorique et outils numériques

---

#### I) Bases Théoriques

##### I-1) Introduction

Les propriétés de la matière, dans les conditions normales, dépendent très fortement du comportement des électrons, en mouvement autour du noyau, la masse du noyau est très grande par rapport à celle des électrons.

La recherche d'une description appropriée pour un tel système constitue l'une des tâches primordiales de la physique au début du 20<sup>ème</sup> siècle. Schrödinger, Dirac, Heisenberg et Bohr ont tous contribué largement au développement de cette théorie qu'ils ont appelé mécanique quantique. A présent, cette dernière est devenue le moyen le plus utilisé dans les travaux des théories de l'état solide de la matière .

L'étude de tout modèle théorique, décrivant la matière, passe nécessairement par la résolution d'un système comprenant un nombre important de particules en interaction. A l'échelle macroscopique, ce nombre est de l'ordre de quelque moles, i.e un multiple de  $10^{23}$  particules, ceci implique la résolution d'un système comprenant autant d'équations différentielles. Accomplir des calculs pareils est une tâche très lourde qui nécessite des ordinateurs performants et une durée de travail très longue, pour cela des approximations et certaines simplifications s'imposent.

L'équation de Schrödinger est le moyen de base pour étudier les propriétés d'un système matériel de N particules donné, la forme indépendante du temps de l'équation de Schrödinger est :

$$H \psi (r_1, r_2, \dots, r_N) = E \psi (r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (2 - 1)$$

Où : H est l'opérateur *Hamiltonien* , E est l'énergie et  $\psi$  est la fonction d'onde du système à N particules.

L'équation (2-1) peut être résolue d'une façon exacte dans le cas d'un système simple comme l'atome d'hydrogène, composé d'un nucléon et d'un électron. Cependant la structure des systèmes réels possèdent des atomes avec des dizaines d'électrons et de nucléons, dans ce cas la fonction d'onde du système s'écrit :  $\psi (r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)$ . où  $r_i$  représente la position et le spin de la particule (i) .

L'Hamiltonien de tout le système est donnée par l'expression : [7]

$$H = -\frac{\hbar}{2} \sum_k \frac{\nabla^2}{M_k} + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l} \frac{Z_k Z_l}{|R_k - R_l|} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,k} \frac{Z_k}{|r_i - R_k|} \quad (2 - 2)$$

Dans cet Hamiltonien  $\hbar$  est la constante de Planck ( $\hbar$ ) divisé par  $2\pi$ ,  $m$  et  $r_k$  sont respectivement la masse et les coordonnées de l'électron,  $M_k$  et  $R_k$  sont la masse et les coordonnées du noyau,  $Z$  est la charge des constituant du noyau. Les indices  $i$  et  $j$  sont des associés aux électrons et  $k, l$  sont associés aux noyaux.

Le premier terme de l'équation (2-2) représente l'énergie cinétique des noyaux ( $T_N$ ) le second terme est l'énergie de l'interaction coulombienne répulsive entre les noyaux ( $V_{NN}$ ), le troisième terme est l'énergie cinétique des électrons ( $T_e$ ), le quatrième terme est l'interaction électrostatique répulsive entre les électrons ( $V_{ee}$ ) et le dernier terme est l'interaction coulombienne attractive entre les électrons et le noyau, qui est considéré comme un potentiel externe ( $V_{ext}$ ) agissant sur les électrons. En résumé les termes 1 et 3 représentent la partie énergie cinétique de l'Hamiltonien et les autres termes sa partie énergie potentielle. Dans la pratique la résolution de l'équation (2-1) impose un certain nombre d'approximations pour faciliter les calculs et enfin aboutir à des solutions les plus proches des fonctions propres et des énergies réelles du solide.

## I-2) Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer consiste à séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux, en se basant sur le fait que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (la masse d'un des constituant du noyau, proton ou neutron, est environ 1836 fois plus importante que celle de l'électron) par conséquent la vitesse des électrons est beaucoup plus grande que celle des noyaux.

Les noyaux peuvent être considérées stationnaires et les électrons évoluent dans le potentiel crée par les noyaux en accompagnant ces dernier. La fonction d'onde des électrons varie instantanément selon une échelle du temps liée aux mouvement des noyaux. Ce qui nous permet de négliger le premier terme de l'équation (2-1) et de considérer que le deuxième terme uniquement comme une constante, puisque les positions des noyaux sont connues, on ne tiendra pas compte de ce terme qu'après avoir calculer l'énergie total. Ainsi l'expression de l'Hamiltonien devient :

$$H = -\sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,k} \frac{Z_k}{|r_i - R_k|} \quad (2 - 3)$$

$\psi_e(r_i \sigma_i)$  désigne la fonction d'onde des électrons,  $r_i \sigma_i$  désigne les coordonnées spatiales et de spin des électrons et  $\chi(R_K)$  désigne la fonction d'onde des noyaux,  $R_K$  sont les coordonnées des noyaux. Ces dernières interviennent comme des paramètres qui influencent sur la fonction d'onde et l'énergie des électrons pour chaque configuration  $R_K$  des noyaux. Selon l'hypothèse de la séparation des mouvement des noyaux de celui des électrons la fonction d'onde du solide s'écrit comme le produit de la fonction d'onde des électrons et la fonction d'onde des noyaux :

$$\psi(r_i, \sigma_i, \mathbf{R}_K) = \psi_e(r_i, \sigma_i) \chi(\mathbf{R}_K) \quad (2-4)$$

L'équation aux valeurs propres des électrons s'écrit :

$$H_e \psi_e(r_i, \sigma_i) = E_e(r_i) \psi_e(r_i, \sigma_i) \quad (2-5)$$

### I-3) Approximation de Hartree

L'approximation de Hartree est une des premières approches qui a pour objectif de contourner la complication du système multicorps au sein solides. Dans l'équation (2-2) le potentiel subi par un certain électron dépend de la localisation de tous les autres électrons. Cependant, ce potentiel peut être approché par l'interaction entre l'électron et une distribution moyenne de charge des autres électrons.

$$V_d(r_i) = e^2 \sum_{i \neq j} n_j \frac{|\psi_j(r_j)|^2}{|r_i - r_j|} \quad (2-6)$$

Où  $n_j$  sont les nombres d'occupation des orbitales et  $\psi(r_i, \sigma_i)$  est la fonction d'onde d'une particule, solution de l'équation de Schrödinger à une particule :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext} + V_d(r_i) \right] \psi_i(r_i) = \varepsilon_i \psi_i(r_i) \quad (2-7)$$

Avec cette simplification, la série des équations à une particule devient séparable mais ces équations restent non-linéaires, leur résolution se fait par itération avec un procédé self-consistant.

Ainsi l'approximation de Hartree énonce l'hypothèse sur la forme de la fonction d'onde électronique qui s'écrit comme le produit des fonctions d'onde mono-électronique de tous les électrons.

$$\Psi(r_1 \sigma_1, r_2 \sigma_2, \dots, r_N \sigma_N) = \prod_i^N \psi_i(r_i, \sigma_i) \quad (2-8)$$

La fonction d'onde dans la théorie de Hartree ne tient pas compte du principe d'exclusion de Pauli, qui stipule que deux électrons ne peuvent pas occuper l'état quantique par conséquent elle n'est pas antisymétrique lors de l'inter-échange des coordonnées de deux électrons. De plus l'approximation de Hartree n'explique pas comment que la configuration de (N-1) électrons affecte les autres électrons. Ces défauts sont rectifiés par la théorie de Hartree-Fock.

#### I-4) Approximation de Hartree-Fock

La solution de l'équation de Schrödinger est donnée par tout état qui laisse la valeur moyenne de l'énergie stationnaire :[39]

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2 - 9)$$

Selon le principe variationnel , la valeur de l'énergie normalisée est minimisée par la fonction d'onde de l'état fondamental  $\psi$ . [39]

$$\delta E(\Psi) = 0 \quad (2 - 10)$$

La description du système électronique par l'approximation de Hartree est incomplète, en effet il y a une différence entre l'énergie donnée par l'approximation de Hartree et l'énergie du système réel des électrons, cette différence représente le reste des interactions électroniques. Parmi ces interactions, on trouve celle qui représente l'échange. L'échange est l'effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde lorsqu'on intervertit la position de deux électrons( i et j) dans le système multiélectroniques ceci se traduit par l'équation :

$$\Psi(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, \dots, r_i\sigma_i, \dots, r_j\sigma_j, \dots, r_N\sigma_N) = -\Psi(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, \dots, r_j\sigma_j, \dots, r_i\sigma_i, \dots, r_N\sigma_N) \quad (2 - 11)$$

L'échange est une conséquence directe du principe de Pauli exprimé par la corrélation du mouvement des paires d'électrons de même spin, les électrons de même spin sont entourés pendant leurs mouvement par les trous de Fermi (qu'on considère de forme sphérique), ce sont ces trous qui rendent compte de l'échange. Sur le plan énergétique, l'échange se traduit par une diminution de l'énergie électrostatique du système  $E_{ech}$ , cette énergie rend compte du fait que deux électrons de même spin ne peuvent se rapprocher indéfiniment.

La fonction d'onde est antisymétrique parce que les électrons sont des Fermions (spin  $\frac{1}{2}$ ), ils obéissent à la statistique de Fermi-Dirac.

Le système électronique est décrit par une fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater de fonctions d'onde à un électron.[7]

$$\Psi_{HF} = \Psi e(r_i\sigma_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1\sigma_1) & \psi_1(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_1(r_N\sigma_N) \\ \psi_2(r_1\sigma_1) & \psi_2(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_2(r_N\sigma_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(r_1\sigma_1) & \psi_N(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_N(r_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad (2 - 12)$$

Les orbitales  $\psi_i(r_j\sigma_j)$  de l'expression (2-8) sont mutuellement orthogonales et la fonction d'onde de Hartree-Fock ( $\Psi_{HF}$ ) donnée par le déterminant de Slater est une combinaison linéaire de produits ces orbitales par la permutation des  $r_i\sigma_i$  de plus la fonction  $\Psi_{HF}$  minimise l'équation (2-9).

Dans l'équation de Hartree-Fock, exprimée avec la fonction d'onde antisymétrique de Hartree-Fock, il y a en plus du potentiel de Hartree un potentiel qui opère entre les électrons de même spin appelé terme d'échange.

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{\text{ext}} + V_d(r_i) \right] \psi(r_i) - \sum_j \int d^3r \frac{e^2}{|r-r_j|} \psi(r_j) \psi(r) \delta_{S_i S_j} = \epsilon_i \psi(r_i) \quad (2-13)$$

L'approximation de Hartree-Fock est la base de toutes les méthodes ab initio et semi-empiriques.

Il est possible d'introduire un autre terme du potentiel, qui n'est pas exprimé dans cette équation, c'est l'énergie de corrélation entre les électrons; par conséquent l'énergie de corrélation peut être décrite comme la différence entre l'énergie exacte du système électronique et l'énergie de Hartree-Fock.

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exacte}} - E_{\text{HF}} \quad (2-14)$$

Etant donnée  $E_{\text{HF}} > E_{\text{exacte}}$  donc  $E_{\text{corr}}$  est une quantité négative.

De la même façon qu'un trou d'échange (de Fermi) évite la présence de deux électrons de même spin dans une même région de l'espace on postule que le trou de corrélation doit être de même pour les électrons de spin opposés car le mouvement de ces derniers est corrélé par des interactions coulombiennes. En définitif, il s'agit d'un même trou pour les électrons du même spin et ceux de spin opposé. Etant donné que l'approximation de Hartree ne tient pas compte des deux effets, échange et corrélation, on peut exprimer l'énergie correspondante à ces deux derniers en un seul terme que l'on qualifiera par  $E_{\text{XC}}$  appelé : Energie d'Echange et Corrélation, qui représente une partie infime de l'énergie totale mais elle englobe toute les interactions non exprimées dans l'énergie de Hartree-Fock. Ainsi l'énergie exacte du système peut s'écrire comme la somme de l'énergie de Hartree ( $E_{\text{H}}$ ) et l'énergie d'échange-corrélation.

$$E_{\text{EXACTE}} = E_{\text{H}} + E_{\text{XC}} \quad (2-15)$$

Considérant que la variable de base est la densité électronique, elle même fonction de la position, l'expression (2-15) s'écrit :

$$E_{\text{EXACTE}}[\rho(r)] = E_{\text{H}}[\rho(r)] + E_{\text{XC}}[\rho(r)] \quad (2-16)$$

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) se propose de trouver la fonctionnelle qui donne la meilleure précision possible de l'énergie d'échange-corrélation.

## I-5) Théorie de la fonctionnelle de la densité :(DFT)

La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) représente l'une des plus performante méthodes pour le calcul des propriétés de la matière, elle est une théorie quantique connue pour sa haute précision dans le calcul des structures électroniques et magnétiques des matériaux son concept de base est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité de charge électronique  $\rho(r)$ , ceci permettra de contourner le problème d'une fonction d'onde à N-électrons. Au début elle a été formulée comme des théorèmes par Hohenberg et Kohn, mais depuis la DFT a évolué et devenue, maintenant, comme le moyen principal d'étude des propriétés de la matière. Cependant l'idée d'utiliser un schéma basé sur la densité électronique revient, initialement, à la théorie de Thomas-Fermi (1928) puis amélioré par Dirac (1930) en introduisant le terme d'énergie d'échange. L'utilisation de la densité électronique comme variable pour décrire le système électronique réduit le nombre de variable de  $3N$  pour une fonction d'état à N particules sans tenir de la polarisation (spin) à 3 coordonnées spatiales et au maximum 6 coordonnées si l'on tient compte de populations de spin différents. le potentiel d'échange dans un

système où la variable fondamentale est la densité électronique  $\rho(r)$  est approché par  $[\rho(r)]^{1/3}$ , ce terme est une conséquence des « trou d'échange » appelés aussi « trou de Fermi ».

Les méthodes basées sur la DFT sont considérées, d'une part comme des méthodes ab initio, allocation qui signifie "à partir des données initiales", étant donné que les théories de Hohenberg et Kohn et les équations de Kohn et Sham sont obtenues à partir des lois fondamentales de la physique sans approximation autre que celle de Born-Oppenheimer. L'avantage des méthodes ab initio réside dans leurs faculté de prédire l'existence de certains matériaux et d'envisager l'étude de leurs propriétés avant même qu'ils ne soient synthétisés . D'autre part, les méthodes DFT ont un caractère semi-empirique notamment quant il s'agit d'approximer la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation. La valeur exacte du terme d'change-corrélation étant inconnue, son approximation sera trouvée dans les résultats expérimentaux.

## I-6) Approche de thomas-Fermi

La théorie de Thomas-Fermi, qui n'est considérée jusqu'à 1964 qu'un modèle, est l'une des premières théorie de la DFT, car tout les termes de l'énergie totale sont exprimés en fonction de la densité de la charge électronique  $\rho(r)$ . Dans le modèle de Thomas-Fermi, pour des considérations statistiques et suivant les suppositions de Thomas (1927), les électrons en mouvement sont distribués d'une manière uniforme dans un espace à six dimensions à raison de deux électrons pour chaque volume élémentaire  $h^3$  ainsi les électrons se comportent comme un gaz homogène .

L'énergie totale exprimée par Thomas et Fermi en tenant compte uniquement des énergies électrostatiques classiques i.e. les interactions d'attractions noyau-électrons et de répulsion électron-électron est donnée en fonction de la densité électronique par :



$$E_{TF}(\rho) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(r) dr - Z \int \frac{\rho(r)}{r} dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} dr_1 dr_2 \quad (2-17)$$

Les trois termes de cette équation représentent respectivement l'énergie cinétique des électrons, l'énergie potentielle d'interaction noyau-électron et l'énergie potentielle d'interaction de répulsion coulombienne électron-électron. La théorie de Thomas-Fermi a subi durant des années de nombreuses améliorations et modifications mais elle reste imprécise (elle ignore les effets d'échange-corrélation et ne prédit pas les énergies de liaisons dans les molécules). Hohenberg et Kohn (1964) montrèrent que le modèle de Thomas-Fermi doit être vu comme une approximation à une théorie exacte qui est la DFT avec une fonctionnelle de l'énergie exacte  $E[\rho]$  et un principe variationnel exacte.

### I-7) Théorèmes de Hohenberg-Kohn

On rappelle que pour un système électronique décrit par l'Hamiltonien (2-3) l'énergie de l'état fondamental et sa fonction d'onde sont déterminées en minimisant la fonctionnelle de l'énergie  $E[\psi]$  de l'équation (1-9). Donc pour un système de N électrons le potentiel externe  $V_{EXT}$  détermine complètement l'Hamiltonien de ce système, ainsi N et  $V_{EXT}$  déterminent toutes les propriétés de l'état fondamental.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permet de contourner les grandeurs N et  $V_{EXT}$  et les remplacer par une seule variable de base qui est la densité de charges  $\rho(r)$ . La DFT est une reformulation de la théorie de Thomas-Fermi, élaborée par Hohenberg et Kohn et ensuite par Kohn et Sham, elle s'applique pour un système de particules en interaction dans un potentiel externe  $V_{EXT}(r)$ , elle repose sur deux théorèmes fondamentaux[39] :

**Théorème 1 : L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité  $\rho(r)$  pour un potentiel externe  $V_{EXT}(r)$  donné .**

Ce théorème exprime que dans un potentiel externe donné l'énergie totale est unique comme fonctionnelle de la densité de l'état fondamental. Considérant que l'énergie de l'état fondamental, comme la fonction d'onde de l'état fondamental, sont obtenues à partir du potentiel, alors elle aussi est une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental. Enfin, la conséquence de ce théorème est que la variation du potentiel externe implique la variation de la densité de l'état fondamental  $\rho(r)$  et par suite de toutes les propriétés de l'état fondamental d'un système.

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{EXT}(r)d^3r \quad (2 - 18)$$

$$\text{Où} \quad F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho(r)] \quad (2 - 19)$$

$F[\rho(r)]$  est une fonctionnelle universelle, elle comprend l'énergie cinétique et l'énergie potentielle des électrons et elle est inconnue à cause du terme d'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho(r)]$  qui apparaît comme la différence entre la vraie valeur de l'énergie cinétique du système électronique et celle d'un gaz d'électrons sans interaction.

**Theoreme2 : La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de l'état fondamental .**

En d'autres termes, pour chaque  $V_{EXT}(\mathbf{r})$  il existe une fonctionnelle universelle  $E[\rho]$  qui exprime l'énergie  $E$  en fonction de la densité de particules  $\rho(\mathbf{r})$  et l'énergie de l'état fondamentale  $E_0$  est le minimum de cette fonctionnelle universelle  $E[\rho]$  et la densité  $\rho_0$  qui est associée à cette fonctionnelle universelle représente la densité exacte de l'état fondamental.

Une extension des propriétés de l'état fondamental à un système polarisé est faisable si la fonctionnelle de la densité devienne une fonctionnelle des deux états de spin :

$$E[\rho] = E[\rho \uparrow, \rho \downarrow]$$

Il est nécessaire de faire des approximations pour trouver une forme, qu'on peut considérer suffisamment exacte de  $E[\rho]$  permettant de calculer les propriétés exactes de l'état fondamental.

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_{ei}[\rho] + E_{ii}[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2-20)$$

Où :

$T_s[\rho]$  est l'énergie cinétique de la particule seule .

$E_{ei}[\rho]$  est le terme des interactions entre les électrons et les noyaux.

$E_{ii}[\rho]$  est le terme des interactions noyau-noyau.

$E_H[\rho]$  est la composante de Hartree de l'énergie d'interaction entre électrons.

$E_{xc}[\rho]$  est le terme de l'énergie d'échange-corrélation, ce terme rend compte de tous les effets multi corps qui ne sont pas exprimés dans l'équation (2-20) mais il n'existe pas d'outils pour l'évaluer exactement, le rôle de la DFT est de trouver sa meilleure approximation.

## I-8) Les équations de Kohn-Sham

### I-8-1) Les équations de Kohn-Sham

Dans les équations de Kohn-Sham, la complication du système d'électrons en interaction est simplifiée par sa réduction en un problème d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe, selon Kohn et Sham la densité électronique du système peut être décomposée en la somme de densités de particules simples :

$$\rho(r) = \sum_{occ} \psi_i^*(r)\psi_i(r) \quad (2-21)$$

Pour une fonctionnelle  $E_{xc}[\rho]$ , on peut écrire l'équation d'onde pour des fonctions mono-électroniques, dite équation de Kohn-Sham à une seule particule :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \psi(r) = \varepsilon_i \psi(r) \quad (2-22)$$

Qui peut être réécrite, en remplaçant les trois composantes du potentiel par un potentiel unique, appelé potentiel effectif.

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) - \varepsilon_i \right] \psi(r) = 0 \quad (2-22)$$

Où :

$\psi(r)$  est la fonction propre de la particule et  $\varepsilon_i$  est la valeur propre de l'énergie qui lui correspond .

$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$  est l'énergie cinétique de la particule,  $V_{ei}(r)$  est le potentiel externe dû à l'interaction coulombienne exercée par les noyaux .

$V_H$  et  $V_{xc}$  sont respectivement le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange-corrélation, exprimée en fonction de la densité  $\rho(r)$  par les expressions :

$$V_H(r) = e^2 \int d^3 \frac{\rho(r')}{|r-r'|} \quad (2-23)$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (2-24)$$

En plus de la simplification induite par la réduction du problème multi-corps à la résolution, auto-cohérente, d'un système d'équations de Kohn-Sham (2-21) et (2-22) ; l'utilisation du théorème de Bloch facilite davantage les calculs DFT, dans le cas des systèmes périodiques.

Ces simplifications constituent l'avantage de l'approche par DFT, permettant à cette dernière de traiter des systèmes plus complexes que ceux traités par la méthode de Hartree-Fock.

La majorité des approches qui ont été proposées pour le potentiel, la densité et les orbitales dans les solides se basent sur une méthode d'expansion de la fonction de Kohn-Sham sur une base d'orbitales . Cette dernière est constituée au départ d'un nombre réduit de fonctions de base. On se limitera aux méthodes qui utilisent des bases dont les orbitales Kohn-Sham sont de la forme :

$$\varphi_i(r) = \sum_{\alpha} C_{i\alpha} \phi_{\alpha}(r) \quad (2-25)$$

Où  $\phi_{\alpha}(r)$  sont les fonctions de la base .

$C_{i\alpha}$  sont les coefficients d'expansion, ces coefficients sont les seuls variables du problème. Les densités quant à elle dépendent uniquement du choix de la base .

La solution des équations Kohn-Sham auto-cohérentes permet de déterminer les coefficients  $C_{i\alpha}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale, qui peut être réécrite de la manière suivante.

$$E[\rho] = E_{ii}[\rho] + \sum_{occ} \varepsilon_i + E_{xc}[\rho] - \int d^3 r \rho(r) \left( V_{xc}(r) + \frac{1}{2} V_H(r) \right) \quad (2 - 26)$$

Dans cette expression la sommation se fait sur les orbitales occupées. Le choix de fonctions de base est lié au potentiel cristallin, il se porte sur celles qui assurent une meilleure prise en compte de ce dernier .

### **I-8-2) Les fonctions de base**

Les fonctions de base utilisées dans la DFT doivent satisfaire certains paramètres à savoir : l'efficacité, le biais, la simplicité et la complétude[40].

En général, dans les solides, les calculs sont réalisés dans des bases de combinaisons d'ondes planes, malgré qu'elle ne sont pas toujours efficaces. Cependant la simplicité de telles bases pour l'estimation des éléments de matrice et la possibilité de l'extension du nombre de fonctions de base rend ces bases très performantes et ainsi plaide pour leurs utilisation. Par ailleurs la convergence des calculs peut être suivie en modifiant le « *cut-off* » (c.à.d. la coupure) de ces ondes planes.

### **I-8-3) L'auto-cohérence du champ dans la DFT**

Les calculs matriciels standards permettent de déterminer les coefficients  $C_{i\alpha}$  qui résolvent d'une manière itérative l'équation de Kohn-Sham (2-22) pour une densité de charge donnée.

En fonction de la base on construit l'Hamiltonien  $\mathbf{H}$  et la matrice de recouvrement  $\mathbf{S}$ . l'équation aux valeurs propres peut être résolue en chaque point  $\mathbf{k}$  dans la représentation irréductible de la zone de Brillouin.

$$(\mathbf{H} - \varepsilon_i \mathbf{S}) \cdot C_i = 0 \quad (2 - 27)$$

Ainsi les  $C_{i\alpha}$  optimisés vont correspondre à la résolution exacte seulement si les orbitales Kohn-Sham véritablement occupées peuvent être décrites comme des combinaisons linéaires des fonctions de base .

La minimisation de l'énergie totale de l'état fondamentale, dans une base donnée , nécessite de trouver les coefficients  $C_{i\alpha}$ , seules variables du système, qui minimisent la fonctionnelle de l'énergie toute en maintenant les orbitales orthogonales entre elles. Le cycle auto-cohérent schématisé dans la figure suivante est introduit pour affiner , itérativement, la densité en résolvant alternativement les équations (22 et 21).

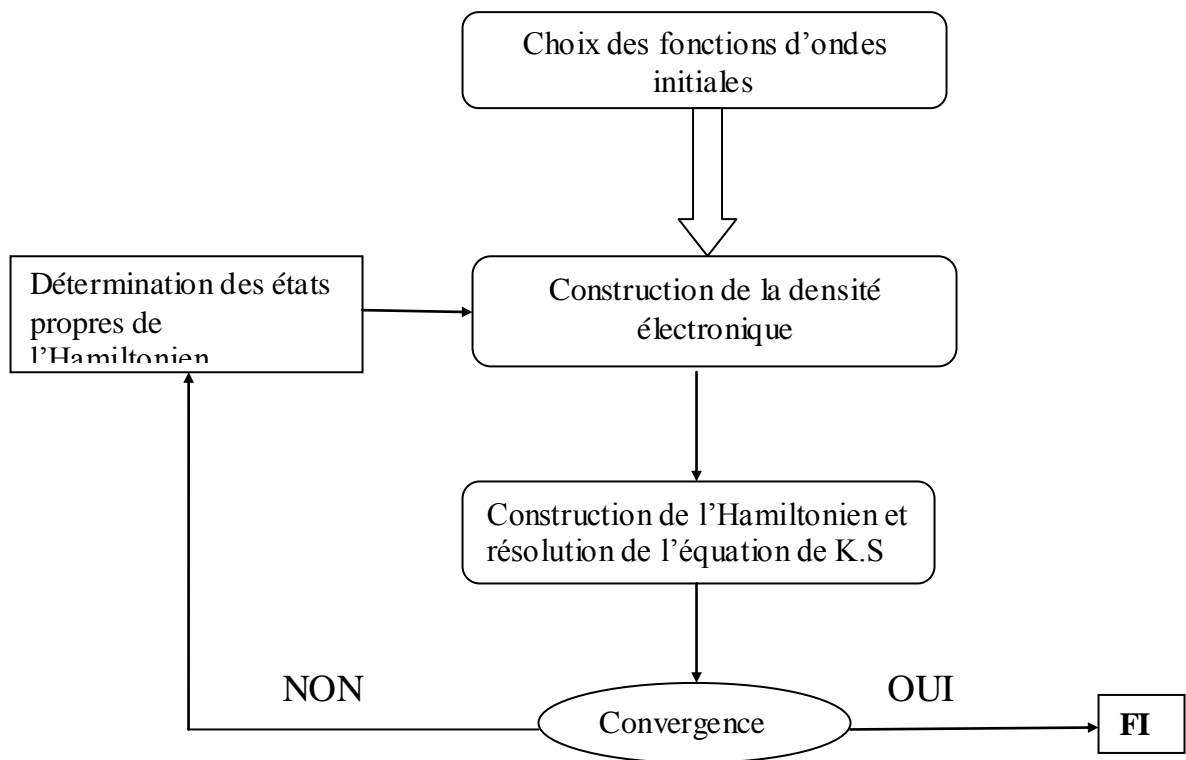


Fig (2-1) Le cycle auto-cohérent de la résolution des équations de Kohn-Sham.[41]

Nous présenterons dans la figure (2-2) le schéma des méthodes de traitement des systèmes de particules, construites au sein de la DFT.

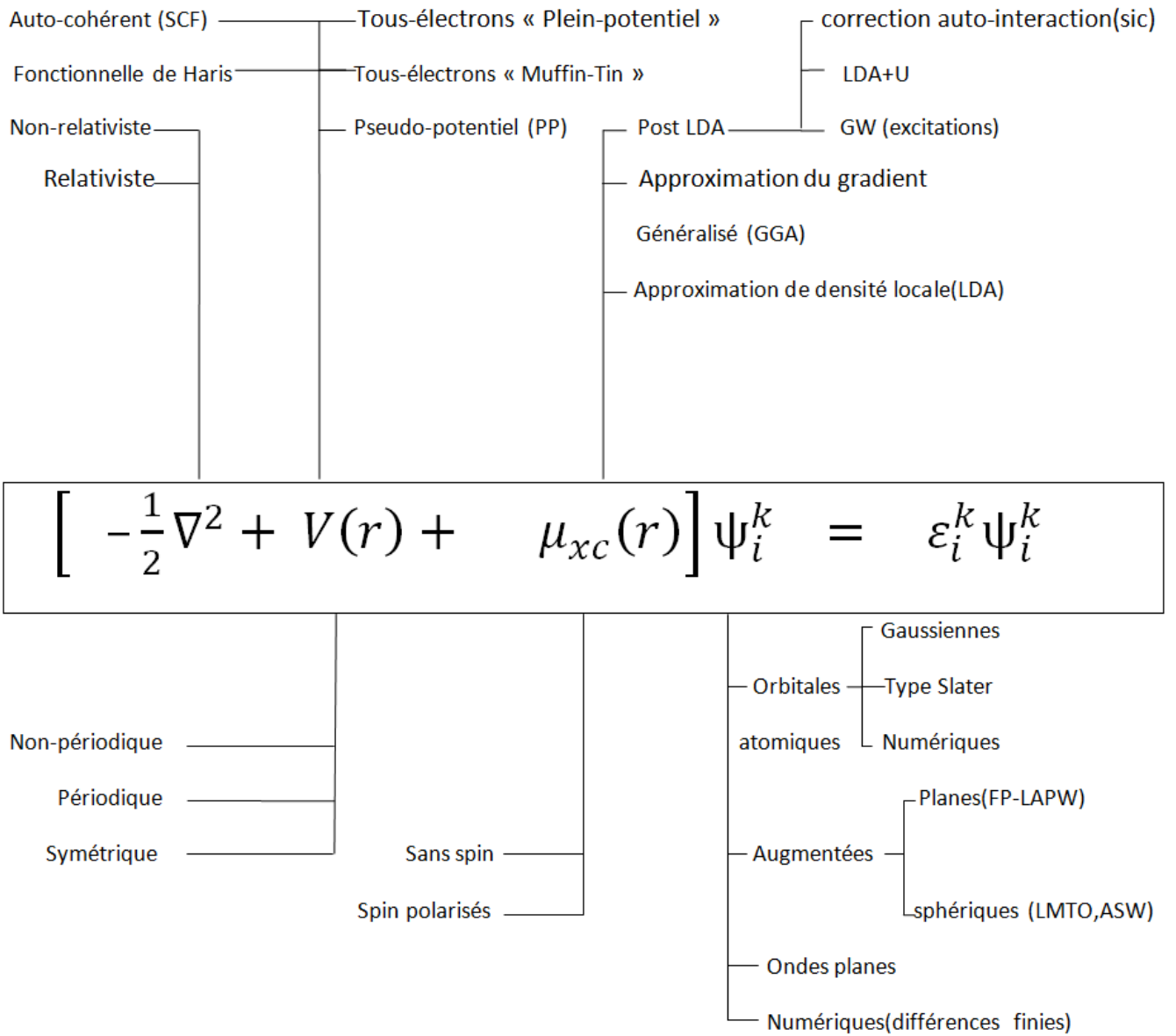


Fig (2-2) Représentation schématique des différentes méthodes de calculs, construites autour de DFT

## **I-9) Les Fonctionnelles de corrélation et d'échange de la DFT**

### **I-9-1) L'Approximation de la Densité locale (LDA)**

Kohn et Sham ont proposé un développement de l'énergie d'échange-corrélation pour une densité électronique variant lentement de la forme :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho \varepsilon_{xc} \rho(r) d^3 r + \int [|\nabla \rho|^2] \varepsilon_{xc} \rho(r) d^3 r + \dots \quad (2 - 28)$$

Où  $\varepsilon_{xc}$  est la contribution à l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz homogène, elle est fonction de  $(r)$  d'où la localité .

La LDA consiste à considérer  $E_{xc}[\rho(r)]$  comme une fonctionnelle locale de la densité électronique  $\rho(r)$ , donc elle dépend de la densité en  $(r)$ . Les termes du 1<sup>er</sup> et les ordres supérieurs du gradient de la densité électronique sont négligées, ainsi l'énergie d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}(r) d^3 r \quad (2 - 29)$$

L'introduction de l'approximation LDA dans  $E_{xc}[\rho]$ , ne permet pas l'application, de manière exacte, du principe variationnel, par conséquent l'énergie obtenue en minimisant la fonctionnelle de l'énergie n'est pas forcément plus élevée que l'énergie de l'état fondamentale. La seule manière d'obtenir l'énergie et la densité exactes passe nécessairement par la connaissance de la fonctionnelle énergie exacte, mais pratiquement une bonne approximation lors de la minimisation de la fonctionnelle énergie offre, en général, une précision appréciable de l'énergie et de la densité.

### **I-9-2) Approximation de la Densité de Spin locale (LSDA)**

La LSDA est la première fonctionnelle propre de la DFT utilisée pour résoudre le problème de l'échange et corrélation . Elle considère une statistique de Fermi d'un gaz d'électrons uniforme pour exprimer l'échange, puis ses développements ont été étendus à la prise en compte de la corrélation. La LSDA est une généralisation de la LDA en introduisant la polarisation des spin, en modifiant la fonctionnelle de la densité pour prendre en compte les deux états de spin  $[\rho^\uparrow(r) \text{ et } \rho^\downarrow(r)]$  et formuler le potentiel dépendant du spin ( $\alpha$ ) pour l'échange et la corrélation:  $v_{xc}^\alpha$  (où  $\alpha$  désigne l'orientation  $\uparrow$  ou  $\downarrow$ ). L'approche LSDA à l'échange-corrélation est :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int d^3 r \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow) \quad (2 - 30)$$

Où :  $\varepsilon_{xc}^{hom}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow)$  est la densité d'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène, qui a la même densité de charge  $(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow)$ .

La LSDA est une approximation *ab initio*, elle est exacte pour les systèmes à distribution électronique homogène et donne une bonne approximation pour les systèmes dont la variation est suffisamment lente. Par ailleurs, l'un des succès de la LSDA réside dans le fait qu'elle donne aussi des résultats fiables pour des systèmes dont la densité ne varie pas lentement.

### **I-9-3) Approximation du Gradient Généralisée GGA**

La GGA est une amélioration de l'approximation locale (LSDA). Dans la GGA, la fonction locale  $\varepsilon_{xc}(r)$  qui apparaît dans l'expression de l'énergie d'échange-corrélation (2-15) et (2-23) est paramétrée par une combinaison de la densité et de l'amplitude de son gradient :  $[\varepsilon_{xc}(\rho, |\nabla\rho|)]$ . Par l'introduction de cette contribution du gradient de la densité, la GGA donne une meilleure description du système [40], des paramétrisations de la fonctionnelle GGA ont améliorées significativement la description des états fondamentaux de beaucoup de matériaux[40]. De plus la GGA donne des résultats fiables pour les gaps énergétiques et les éclatements de bandes dans les oxydes ou les fluores de métaux de transitions.

### **I-9-4) L' Approximation LDA+U**

En considérant que les électrons *d* comme plutôt localisées, on peut rapprocher le système magnétique itinérant d'un système plus localisé, dans ce cas les corrélations électroniques sont trop importantes et donc ne peuvent être traitées strictement dans la LSDA. Par conséquent un terme ajustable est ajouté au potentiel LSDA pour chacune des cinq orbitales *d*, qui est le potentiel Coulombien de Hubbard U, ceci permet d'obtenir le bon gap.

### **I-10) Echantillonnage de la zone de Brillouin**

Les solutions des équations monoélectroniques sont définies pour un nombre infini de points **k** de l'espace réciproque, mais leurs résolutions doivent se restreindre à un nombre réduit de point **k** de la zone de Brillouin. Les calculs des densités d'états et des densités de charge, entre autre, consiste à évaluer les intégrales uniquement sur les états réellement occupés.

Ces intégrales seront déterminées sur l'ensemble des bandes occupées dans la zone de Brillouin de volume  $\Omega_{ZB}$ , et s'écrivent :

$$\sum_n \frac{1}{\Omega_{ZB}} \int_{\Omega_{ZB}} E_{n\vec{K}} g(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \quad (2 - 31)$$

où  $g(\mathbf{k})$  est la densité d'états.

Numériquement cette intégrale est remplacée par une sommation discrète de la forme :

$$\sum_n \sum_{\vec{K}} \omega_K E_{n\vec{K}} g(\mathbf{k}) \text{ dans laquelle } \omega_K \text{ représente le poids associé à chaque point } \mathbf{k}.$$



L'échantillonnage de la zone de Brillouin dépend de la structure, il vise essentiellement à trouver un minimum de points  $\mathbf{k}$  de la zone de Brillouin (ZB) où l'énergie des bandes se rapproche au maximum des valeurs moyennes

$$e_n = \sum_{\bar{k}} E_{n\bar{k}} g(\mathbf{k})$$

La précision des calculs est optimisée par l'accroissement de la densité de la grille des points  $\mathbf{k}$  jusqu'à l'obtention de la convergence sur l'énergie du système .

## **I-11) Pseudo-potentiels et ondes planes**

L'approche par pseudo-potentiels (PP) est une méthode issue de la DFT, très précise et rapide, elle utilise une description quantique des interactions électroniques basée sur un couplage d'ondes planes et de pseudo-potentiels au moyen d'une technique de transformée de Fourier.

Dans les méthodes PP, les forces agissant sur les atomes au sein de la maille sont calculées après avoir achever la description des interactions électroniques (sans tenir compte des électrons de cœur). Les positions des atomes de l'état fondamental sont ainsi déterminées. Cette caractéristique est utilisée pour optimiser la géométrie des structures cristallines, plusieurs méthodes de calculs sont basées sur cette approche (VASP, CASTEP, ...).

### **I-11-1) Périodicité et symétrie de la structure cristalline**

Le développement de calculs permettant de résoudre les équations pour tous les électrons d'un matériau donné est une tâche presque impossible. Le problème doit être nécessairement simplifier pour un potentiel périodique dans un cristal parfait (un cristal parfait est un cristal de taille infinie et son réseau est périodique ), i.e. le potentiel est invariant sous une translation et il s'ensuit de même pour l'opérateur Hamiltonien  $\mathbf{H}$ . En un point ( $\mathbf{r}$ ) on a :

$$V(\mathbf{r})=V(\mathbf{r}+\mathbf{R}) \quad (2 - 32)$$

Où :  $\mathbf{R}$  est un vecteur du réseau direct.

Donc la solution des équations dans une partie réduite du matériau fourni la solution pour tout le système, car la solution se répète identique à elle-même par translation symétrique du cristal.

Les conditions aux limites cycliques de Born-Von Karman [41] considèrent que les faces de la maille du cristal sont de forme parallépipédiques et que chaque face est jointe à la face opposée de telle sorte que chaque électron qui arrive à une face quitte la maille par le point correspondant de la face opposée.

Félix Bloch démontra un important théorème qui établit que les fonctions d'ondes, solutions de l'équation de Schrödinger, pour un potentiel périodique ont la forme :

$$\psi(r + R) = \exp(ik \cdot R) \psi(r) \quad (2 - 33)$$

Où  $\mathbf{k}$  est un vecteur de l'espace réciproque et  $R$  vecteur du réseau direct.

Ainsi l'équation de Schrödinger à une particule et sa solution sont exprimées dans l'espace réciproque et caractérisées par les vecteurs de l'espace réciproque. Les fonctions propres de l'équation d'onde pour un potentiel périodique ont la forme d'un produit d'une onde plane  $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})$  par une fonction qui a la périodicité du réseau cristallin et s'exprime en un nombre fini d'ondes planes dont les vecteurs d'ondes sont les vecteurs de la maille réciproque. Les orbitales de la forme de l'équation (2-33) sont connues sous le nom de fonctions de Bloch.

Ainsi la fonction d'onde d'une particule est formulée par l'expression :

$$\psi(r) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \sum_G C_G(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \omega(\mathbf{k}, r) \quad (2 - 34)$$

$G$  représente les vecteurs du réseau réciproque.

L'étude d'un nombre infini d'électrons dans l'espace direct est ramenée à exprimer la fonction d'onde en terme d'un nombre infini de vecteurs réciproques dans la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin en choisissant des ensembles spécifiques de points  $\mathbf{k}$ .

Les fonctions d'ondes électroniques de ces points  $\mathbf{k}$  s'expriment en termes d'une base d'ondes planes discrètes appartenant à une série infinie de Fourier. A chaque valeur  $C_G(\mathbf{k})$  de cette série correspond une énergie cinétique  $(\hbar^2/2m)|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2$ .

Les ondes planes possédant une faible énergie cinétique ont un rôle important par rapport à celles qui possèdent une grande énergie cinétique. Pour cette raison un rayon de "coupure" est introduit pour réduire la base utilisée à une dimension finie, mais l'introduction de ce rayon de coupure de l'énergie cinétique induit une erreur dans l'estimation de l'énergie totale du système. Néanmoins il est possible de réduire cette erreur en augmentant ce rayon de coupure.

### I-11-2) Approximations générales

Les électrons de cœur des atomes formant un solide sont très liés au noyau, il en résulte que ces électrons répondent très lentement aux sollicitations extérieures comparativement aux électrons de valence, par conséquent on peut les considérer, inertes. Cette approximation est dite du cœur gelé.

Dans les méthodes à pseudo-potentiels, on respecte les approximations suivantes :

1) Le potentiel fort de cœur est remplacé par un pseudo-potentiel  $\mathbf{PP}$  dont la fonction d'onde de l'état de base  $\psi^{PS}$ , reproduit la fonction d'onde tous-électrons en dehors d'un rayon de cœur  $\mathbf{r}_c$  choisi. Ce  $\mathbf{r}_c$  permet d'éliminer les états de cœur.

2) Les pseudo-fonctions d'ondes résultantes  $\Psi^{PS}$  sont suffisamment lisses pour de nombreux éléments et peuvent être exprimées en utilisant des ondes planes à faible  $G$ .

3) Les pseudo-potentiels nécessitent d'être générés, ce qui constitue la partie complexe de la méthode.

### I-11-3) Les pseudo-potentiels ultra-doux (US-PP)

Dans l'approche des pseudo-potentiels, il est imposé aux pseudo-fonctions d'ondes d'être égales aux fonctions d'ondes tous-électrons au-delà du rayon de cœur ( $r_c$ ). Il est inabordable de traiter les métaux de transition avec les pseudo-potentiels à norme conservée (NC-PP). Par conséquent, différentes tentatives ont permis de générer les potentiels doux. Parmi ces derniers David Vanderbilt [42], introduit en 1990, les pseudo-potentiels ultra-doux (US-PP) qui ont montré leur efficacité. Dans l'approche des (US-PP) les pseudo-fonctions sont les plus douces possibles à l'intérieur ( $< r_c$ ). A cette fin, de grandes valeurs de  $r_c$  sont utilisées. Par conséquent, le rayon de coupure "cut-off" de l'onde plane nécessaire pour les calculs peut être considérablement réduit. Néanmoins quelques défauts doivent être pris en compte :

1-La non normalisation des pseudo-fonctions, car elles sont identiques aux fonctions d'ondes tous-électrons dans la région interstitielle, mais différentes dans le cœur. Ceci introduit un recouvrement non diagonal dans l'équation séculaire.

2-La résolution de l'équation  $\sum \Psi_{nl}$  donne pas la densité de pseudo-charge, comme dans la méthode de conservation de la norme.

3-La perte de la conservation de la norme entraîne une baisse de la transférabilité des pseudo-potentiels.

Les pseudo-potentiels proposés par Vanderbilt sont destinés à l'utilisation dans les calculs à grandes échelles, où le coût de la génération des PP est négligeable devant le coût des calculs. L'expression de l'énergie totale dans le schéma de Vanderbilt est la suivante :

$$E = \sum_{occ} \langle \Psi_j | T + V^{NL} | \Psi_j \rangle + \int d^3r V^L(r) \rho(r) + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} + E_{xc}[\rho] + E_{ii} \quad (2 - 35)$$

Où :  $\psi_j$  sont les pseudo-fonctions d'ondes,  $T$  est l'opérateur énergie cinétique,  $V^L$  est la composante locale du PP et  $V^{NL}$  est sa composante non-locale exprimée par l'expression :

$$V^{NL} = \sum_{mn} D_{nm}^0 |\beta_n\rangle \langle \beta_m| \quad (2 - 36)$$

Le pseudo-potentiel est caractérisé par les fonctions  $\beta_m$ , les coefficients  $D_{nm}^0$  et la composante locale  $V^L$ . La densité de pseudo-charge  $\rho$  est donnée par le carré des pseudo-fonctions d'ondes et par l'augmentation des sphères :

$$P(r) = \sum_{occ} |\Psi(r)|^2 + \sum_{mn} q_{mn}(r) \langle \Psi | \beta_n \rangle \langle \beta_m | \Psi \rangle \quad (2 - 37)$$

Le terme  $q_{mn}(r)$  représente les fonctions locales déterminées pendant la génération des pseudo-potentiels.

En appliquant le principe variationnel aux équations 29, 30 et 31, le déterminant séculaire s'écrit :

$$H | \Psi \rangle = \epsilon_j S | \Psi \rangle \quad (2 - 38)$$

Avec 
$$H = T + V_{xc}(r) + V^L(r) + V^{NL}(r) \quad (2 - 39)$$

#### **I-11-4) Méthode à plein potentiel de l'onde plane augmentée linéarisée : FP-LAPW**

Cette méthode dérive de l'approche de Slater[43],[44] de l'onde plane augmentée (APW), elle est utilisée ,avec précision, dans les calculs des structures électroniques en se servant d'une base adaptée au problème étudié. Dans la méthode LAPW, l'espace est divisé en régions décrites par différentes bases : les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont utilisées à l'intérieur des sphères atomiques non recouvrantes et les ondes planes sont utilisées dans l'espace restant représentant les régions interstitielles. L'introduction d'une telle base est motivée par le fait que le potentiel et la fonction d'onde au voisinage du noyau sont similaires à ceux dans l'atome et entre les atomes le potentiel est lisse.

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{2}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r \in \text{espace interstitiel} \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(r) & r \in \text{interieur de la sphère} \end{cases} \quad (2 - 40)$$

Où  $\varphi$  est la fonction d'onde,  $\Omega$  est le volume de la maille unitaire,  $C_G$  et  $A_{lm}$  sont des coefficients d'expansion.  $u_l(r)$  sont les solutions régulières de l'équation :

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0 \quad (2 - 41)$$

Dans cette équation  $E_l$  est un niveau d'énergie et  $V(r)$  représente la composante sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère atomique .

L'utilisation de ces fonctions a été introduite par Slater pour montrer que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant et les fonctions radiales sont des solutions pour un potentiel sphérique . Cette approximation du potentiel, qui considère des sphères atomiques non recouvrantes, est appelée description muffin-tin (MT), cette description donne de bons résultats pour les structures compactes tels que les matériaux de structure cubique à faces centrées (cfc) et hexagonale compacte (hcp) et les alliages.

La continuité aux frontières des sphères est assurée en imposant des contraintes à la représentation (2-34), ceci en exprimant les coefficients  $A_{lm}$  en termes de  $C_G$  dans des harmoniques sphériques qui sont des expansions d'ondes planes .

#### **I-11-5) Projecteur d'onde augmentée : PAW**

Blöchl[45] a développé en 1994 l'algorithme PAW (projected augmented wave) en combinant les principes à base de pseudo-potentiels et les principes à base d'onde plane augmentée linéarisée (LAPW)[45]. La PAW est une méthode tous-électrons d'étude des structures électroniques, elle décrit la fonction d'onde en superposant différents termes : i) une onde plane ii) une pseudo-fonction d'onde et iii) des orbitales étendues, atomiques et pseudo-atomiques à

chaque atome. Par ces trois termes la fonction d'onde dans la PAW tient compte, dans une base bien définie, des aspects de la description des régions liantes et les traces de la fonction d'onde exprimée par le terme (i) et les oscillations de la fonction d'onde près du noyau par le terme (iii).

Pour éviter un double calcul de structure électronique : calcul d'onde plane et celui d'orbitales atomiques. La méthode PAW ne calcule pas les coefficients des orbitales atomiques dans le processus variationnel, de plus ces coefficients sont traités comme des fonctions uniques des coefficients de l'onde plane.

Ainsi, comme la fonctions d'onde, les autres quantités fournies par la méthode PAW tel que l'énergie totale, la densité de charge électronique sont composées de trois contributions indépendantes liées à l'onde plane et à une paire d'orbitales atomiques. Ces orbitales atomiques sont attribuées à chaque atome, ce qui implique qu'il n'y a pas de recouvrement entre les orbitales des différents sites atomiques, par conséquent les calculs sont simplifiés.

La fonction d'onde des états de cœur dans la méthode PAW est exprimée par :

$$|\Psi\rangle = |\Psi^S\rangle + |\Phi_c\rangle + |\Phi_c^{PS}\rangle \quad (2 - 42)$$

Où :  $|\Psi^S\rangle$  est la pseudo-fonction d'onde de cœur,  $|\Phi_c\rangle$  est la fonction d'onde tous-électrons du potentiel de cœur et  $|\Phi_c^{PS}\rangle$  est la pseudo-fonction d'onde partielle des états de cœur.

Les potentiels PAW sont générés essentiellement pour améliorer la précision dans l'étude du magnétisme des métaux alcalins, alcalino-terreux, les métaux de transitions 3d, les lanthanides et les actinides. Pour chaque matériaux, il est préférable de traiter les états semi-cœur comme des états de valence.

### I-12) Analyse de la liaison chimique

Pour analyser la nature de l'interaction entre deux espèces atomiques, les chimistes de l'état solide disposent de différents schémas :

- La population de recouvrement d'orbitales cristallines (COOP).[46]
- La population hamiltonienne d'orbitales cristallines (COHP).[47]
- Le critère d'énergie de liaison covalente (ECOV).

A côté de ses critères de la caractérisation de la liaison chimique, il faut localiser les électrons, ceci a été rendu possible par les calculs à base de pseudo-potentiels (PP) qui donne une cartographie des densités électroniques du système étudié par le biais de la fonction de localisation électronique (ELF).

#### I-12-1) Les critères COOP, COHP et ECOV

Le critère des populations de recouvrement (COOP) sont décrites par la matrice de recouvrement :

$$c_{ni}^*(\mathbf{k})S_{ij}c_{nj}(\mathbf{k}) = c_{ni}^*(\mathbf{k})\langle\chi_{ki}(\mathbf{r})|\chi_{kj}(\mathbf{r})\rangle c_{nj}(\mathbf{k}) \quad (2 - 43)$$

Où  $S_{ij}$  est un élément de matrice de recouvrement des fonctions de base pour les électrons de valence  $\chi$ , et les  $c_{nj}(\mathbf{k})$  sont les coefficients d'expansion pour la  $n^{ieme}$  bande. Les coefficients partiels de populations de recouvrement des orbitales (COOP),  $C_{ij}(E)$ , sur les deux sites  $i, j$  sont alors obtenus par l'intégration suivante sur la zone de Brillouin :

$$\begin{aligned} C_{ij}(E) &= \frac{1}{\Omega_{ZB}} \sum_n \int_{ZB} d^3(\mathbf{k}) Re(c_{ni}^*(\mathbf{k})S_{ij}c_{nj}(\mathbf{k}))\delta(E - \varepsilon_{nk}) \\ &= COOP_{ij}(E) \end{aligned} \quad (2 - 44)$$

Où :  $\Omega_{ZB}$  est le volume de la zone de Brillouin et  $\delta$  est la fonction de Dirac. Le terme  $C_{ij}(E)$  est considéré comme une fonction des densités d'états (DOS).

Le signe de la quantité  $c_{ni}^*(\mathbf{k})S_{ij}c_{nj}(\mathbf{k})$  détermine la qualité de l'interaction chimique a savoir : elle est liante lorsqu'il est positif, anti-liante s'il est négatif et non-liante quand elle est nulle.

La description de l'interaction faite par les populations de recouvrement surévalue les états anti-liants. Une autre approche basée sur l'Hamiltonien est la COHP (population Hamiltonienne d'orbitales cristallines)[48] donne une contribution quantitative de l'interaction à l'énergie totale en introduisant l'élément Hamiltonien :

$$H_{ij} = \langle\chi_{ki}(\mathbf{r})|H|\chi_{kj}(\mathbf{r})\rangle \quad (2 - 45)$$

On obtient une expression similaire à celle des COOP :

$$COHP_{ij}(E) = \frac{1}{\Omega_{ZB}} \sum_n \int_{ZB} d^3(\mathbf{k}) Re(c_{ni}^*(\mathbf{k})H_{ij}c_{nj}(\mathbf{k}))\delta(E - \varepsilon_{nk})$$

(2 – 46)

Il existe un autre critère appelée ,fonction d'énergie de liaison covalente(ECOV), proposée par Börnsen *et al.* [49]. L'ECOV utilise simultanément les deux critères précédents (COOP et COHP) , de telle sorte que le terme  $ECOV_{ij}(E)$  est proportionnel à la différence :

$$[COHP_{ij}(E) - \varepsilon_{nk} COOP_{ij}(E)]$$

Il faut noter que le signe de la fonction ECOV est contraire à celui de COOP, elle (ECOV)est négative pour une interaction liante (stabilisatrice du système), positive pour une interaction anti-liante(déstabilisatrice du système) et nulle pour une interaction non-liante.

### **I-12-2) La Fonction de Localisation Electronique "ELF"**

La fonction localisation électronique donne les positions des électrons autour des espèces chimiques par une analyse dans l'espace direct, elle est exprimée par :

$$ELF(r) = \frac{1}{1 + [D(r)/D_h(r)]^2} \quad (2 - 47)$$

Où  $D(r)$  est la densité d'énergie cinétique électronique locale due à la répulsion de Pauli et  $D_h(r)$  est la densité d'énergie cinétique de Thomas-Fermi . Elle correspond à l'énergie donnée par des paires d'électrons de même spins dans le gaz d'électrons uniforme ayant la même densité du système réel au point défini par le vecteur  $\vec{r}$  ; l'expression de  $D_h(\vec{r})$  est :

$$D_h(\vec{r}) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{3/2} (\rho(r))^{5/3} \quad (2 - 48)$$

Avec  $\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2$  où  $\varphi_i$  représente les orbitales Hartree-Fock ou Kohn-Sham (dans la DFT).

Les valeurs de la fonction de localisation électronique sont comprises entre 0 et 1. La valeur 0 correspond à une localisation très faible et même nulle, la valeur intermédiaire 0.5 correspond à une localisation électronique du gaz d'électrons libre, enfin la valeur 1 correspond aux régions où les électrons sont appariés, en paires libres ou pour des régions à fortes densité d'électrons célibataires.

## **II) La méthode numérique utilisée :**

### **II-1) INTRODUCTION**

La simulation numérique est un outil qui complète la théorie et l'expérience, elle permet d'explorer des systèmes complexes et d'améliorer les modèles théoriques en testant très rapidement les approximations supposées par la théorie et cibler les paramètres les plus déterminants dans chaque propriété étudiée. En définitif l'intérêt de la simulation numérique réside dans un double objectif, elle donne simultanément la possibilité d'affiner les outils théoriques et d'optimiser les instruments mis en œuvre dans les dispositifs expérimentaux en ciblant les plus utiles.

Pour réaliser une simulation numérique, il est nécessaire d'avoir une connaissance du système à étudier, choisir le modèle à simuler et désigner les propriétés à privilégier.

A côté de ses avantages, la simulation est confrontée à divers difficultés liées notamment au temps de calculs, l'évaluation des erreurs, le nombre important d'atomes se trouvant dans un volume réduit du système solide implique une complexité dans la résolution des équations régissant un tel système.

Beaucoup de méthodes basées sur différentes approximations ont été introduites pour le calcul des propriétés des structures électroniques, chacune de ces méthodes possède des succès dans certains domaines de son application et montre ses limites dans d'autres exigences de calcul, elles diffèrent dans leurs précision, vitesse de calcul et mémoires de stockage des informations sur les propriétés des systèmes étudiés. La méthode « KKR »[50] en 1954 et la méthode de l'onde plane augmentée « APW »[51] en 1965 sont Parmi les premières méthodes proposées pour le calcul de structure de bande, mais leurs dérivation engendre un temps de calcul très prolongé, ce qui constitue un handicap majeur pour ces méthodes, ces deux approches ont été proposées pour la prise en compte du potentiel cristallin

-La première est l'approche de Slater appelée approximation Muffin-Tin 'MTA'[52], qui considère que la symétrie du potentiel est sphérique autour des atomes et est constant dans les régions interstitielles.

-La deuxième est basée sur le concept des pseudo-potentiels et utilise des ondes planes orthogonales 'OPW'[53], de nombreux atomes et solides ont été traité par cette approche.

L'introduction du concept de la linéarisation pour ces deux approches a permis d'analyser des systèmes plus complexes en un temps réduit et avec plus de précision, ces méthodes linéaires résultantes sont: la méthode de l'orbital linéaire Muffin-Tin (LMTO)[54] et la méthode de l'onde plane linéarisée (LAPW) et la méthode de l'onde sphérique augmentée (ASW). Dans ces méthodes la dépendance en énergie est augmentée en l'exprimant comme le produit de coefficients dépendants de l'énergie  $a(k)$ , qui sont soumis à la procédure variationnelle, et une fonction radiale  $\chi(r)$  indépendante de l'énergie.

## II-2) La méthode de l'onde sphérique augmentée : ASW

Comme beaucoup d'approches ab initio l'ASW est basée sur l'approximation de Born-Oppenheimer, de plus elle utilise la périodicité et la symétrie cristalline selon le théorème de Bloch. En définitif l'ASW est une méthode de calcul de la DFT basée sur la théorie de Hohenberg, Kohn et Sham. L'ASW a été développée vers la fin des années soixante-dix par A.R. Williams, J. Kübler et C.D. Gelatt au laboratoire de recherche «IBM »[55]. Leur travail se base sur le concept de la renormalisation des calculs atomique proposé par Watson *et al* [56], [57] et [58]. et inspiré par l'idée des méthodes linéaires présentée par O.K. Andersen [59].

Actuellement l'ASW est largement utilisée dans la DFT pour les calculs de structure électronique, la simplicité des calculs à base de l'ASW permet une meilleure interprétation des propriétés de la matière ce qui fait d'elle des plus performantes méthodes tous-électrons.

Plus tard l'ASW a connue plusieurs révisions et extensions et à présent elle est développée grâce aux travaux de Volker Eyert [60] pour traiter davantage de caractéristiques de la structure électronique.

La méthode ASW a des similarités importantes avec la méthode des orbitales «Muffin-Tin» linéarisée LMTO, elles utilisent toutes les deux l'approximation Muffin-Tin «MTA» et se réfère aux sphères atomiques non recouvrantes qui décrit bien les métaux de structures compactes (cubiques centrées, cubiques à faces centrées ou hexagonales) dans ces structures les espaces interstitiels sont très étroits. Pour décrire des structures moins compactes, on procède dans l'ASW par l'addition de sphères vides, de charges nulles, est nécessaire. Dans tous les cas, les calculs des propriétés doivent être exécutés à côté de la région intra-atomique, dans ce type de description les méthodes à base d'onde plane sont plus précises mais très coûteuses en temps de calcul. L'ASW offre une rapidité de calculs et une simplicité dans l'interprétation et la description des propriétés du système électronique, conjointement à ces avantages l'ASW souffre du manque de précision.

### **II-2-1) L'Approximation de la sphère atomique**

L'approximation de la sphère atomique «ASA» est introduite pour réduire les espaces interstitiels dans le but d'améliorer l'approximation (par rapport à l'approximation Muffin-Tin). Elle consiste à augmenter le rayon des sphères Muffin-Tin jusqu'à ce que leur volume soit égale à celui de la maille unitaire, ainsi les sphères MT deviennent des sphères Wigner-Seitz.

Le volume de la maille unitaire ( $\Omega_c$ ) est la somme des volumes des sphères atomiques ( $\Omega_i$ ) de rayon ( $s_i$ )

$$\Omega_c = \sum_i \Omega_i = \sum_i \frac{4}{3} \pi s_i^3 \quad (2 - 49)$$

Dans l'ASA le potentiel et la densité électronique ont une forme sphérique. Ceci n'est pas compatible pour l'étude du gradient de champ électrique ou d'une carte de densité électronique.

Dans l'ASA la méthode ASW utilise des fonctions enveloppées centrées sur les sites atomiques, dépendantes d'un Laplacien suivant l'équation :

$$(\Delta + \varepsilon_0)\chi_L(r) = 0 \quad (2 - 50)$$

où L est un indice qui représente les nombres quantiques n et l. Le paramètre énergétique  $\varepsilon_0$  possède une valeur négative ( $-0.015Ry$ ) dans l'ASW, il détermine le degré de la localisation des fonctions sphériques de Hankel.

### **II-2-2) Formalisme de la méthode ASW**

La méthode ASW donne une solution approchée de l'équation de Schrödinger à une particule (2-22).

La fonction d'onde fournie par la résolution auto-cohérente de cette équation est déterminée par un développement en termes dépendants  $C_n(\varepsilon)$  et indépendants  $X_n(r)$  de l'énergie.

$$\psi(r, \varepsilon) = \sum_n C_n(\varepsilon) X_n(r) \quad (2 - 51)$$

Le développement de la fonction d'onde sur une base de fonctions indépendantes de l'énergie réduit la résolution de l'équation de Schrödinger à une diagonalisation de matrice qui peut être traitée efficacement par des méthodes numériques comme la méthode de Rayleigh-Ritz.

L'utilisation de la base de fonctions  $X_n(r)$  dans l'ASW offre l'avantage de découpler les parties intra- et interatomiques. En particulier, un réajustement des états de cœur peut s'effectuer, de telle sorte à ne pas les inclure dans la base utilisée pour développer les états de



l'interaction interatomique. Cette réduction des états de la base interatomique permet d'accroître l'efficacité du schéma de calcul.

Dans la partie intra-atomique du système polyatomique, le potentiel fort induit une variation rapide de la fonction d'onde  $\Psi(r, \varepsilon)$ , par contre dans la partie interatomique la variation de  $\Psi(r, \varepsilon)$  indique que le potentiel est faible, par conséquent la partie interatomique peut être développée en termes d'ondes planes (méthode APW)[les ondes sphériques étant des fonctions mono-particules indépendantes de l'énergie], mais une telle procédure (APW) dans tout le volume interstitiel n'est pas efficace et coûteuse.

La région interatomique peut être traitée par la LCAO, en postulant que les solutions de l'équation de Schrödinger sont des combinaisons linéaires de traces d'orbitales atomiques étendues hors de chacune des régions intra-atomiques.

$$\Psi(r, \varepsilon) = \sum_{L, \nu} C_{L, \nu}(\varepsilon) H_L(r - R_\nu) \quad (2 - 52)$$

Où les  $R_\nu$  sont les positions des noyaux et  $C_{L, \nu}(\varepsilon)$  sont les coefficients de développement dépendants de l'énergie. Les fonctions atomiques  $H_L(r)$  sont des ondes sphériques :

$$H_L(r) = i^l k^{l+1} Y_L(r) h_l^+(kr) \quad L = l, m \quad (2 - 53)$$

Où  $Y_L(r)$  représente des harmoniques sphériques et  $h_l^+(kr)$  la fonction sphérique de Hankel correspondante.

### **II-2-3) Principe variationnel de Rayleigh-Ritz**

Le processus d'augmentation permet de représenter la solution de l'équation de Schrödinger dans une base formée par les fonctions sphériques augmentées définies pour toutes les régions intra-atomiques. Ces dernières sont indépendantes de l'énergie, continues et continument dérivables.

$$\Psi(\vec{r}, \varepsilon) = \sum_{L, \nu} C_{L, \nu}(\varepsilon) \tilde{H}_L(\vec{R}_\nu) \quad (2 - 54)$$

La méthode variationnelle de Rayleigh-Ritz, appliquée à l'équation :  $\mathcal{H}\Psi = E\Psi$  permet de calculer l'énergie propre  $\varepsilon$  et les coefficients  $C_{L, \nu}(\varepsilon)$  de l'équation (2-57), la matrice séculaire s'écrit :

$$\sum_{L, \nu} \langle \nu \tilde{L} | \mathcal{H} | \nu \tilde{L} \rangle - \varepsilon \langle \nu \tilde{L} | \nu \tilde{L} \rangle C_{L, \nu} = 0 \quad (2 - 55)$$

Où :

$$\mathcal{H} \equiv -\nabla^2 + V(\vec{r}) \quad \text{et}$$

$$\langle \nu \tilde{L} | \nu \tilde{L} \rangle \equiv \int d^3 r \tilde{H}_L^*(\vec{r} - \vec{R}_\nu) \tilde{H}_L(\vec{r} - \vec{R}_\nu)$$

Dans toutes les intégrales des éléments de matrice, la fonction d'onde sphérique est une fonction propre de l'Hamiltonien. La convergence des calculs peut être augmentée en considérant le potentiel comme étant nul dans la région interstitiel. Il y a quatre contributions différentes :

1) La première est une valeur propre de l'Hamiltonien d'une particule libre

$$(\mathcal{H}_0 \equiv -\nabla^2) : \quad \langle \nu L | \mathcal{H}_0 | \nu L \rangle = k^2 \langle \nu L | \nu L \rangle$$

2) Les trois autres contributions sont représentées par des intégrales sur les sphères atomiques: les contributions à un centre (où sont utilisées les fonction de Hankel augmentées), les contributions à deux centres (où sont utilisées les fonctions de Hankel et de Bessel) et enfin la contributions des intégrales à trois centres (où seules les fonctions de Bessel sont utilisées)

### **II-3) Propriétés explorées par l'ASW**

L'ASW est utilisée pour analyser de nombreuses propriétés physiques et chimiques, on citera parmi elles :

\*Propriétés électroniques

- Dispersion électronique  $E(K)$  « structure de bande », Fonctions d'onde électronique, Densité d'état (DOS) (total /partiel), Surface de Fermi, Densités d'électrons, Laplacien de densité électronique, Gradients du champ électrique.

\*Propriétés élastique et de cohésion

-Energie de cohésion, constantes élastiques, Fréquence des phonons.

\*Energie de la liaison chimique

-Population de recouvrement des orbitales dans le cristal « **COOP** » (totale et partielle), Population Hamiltonienne des orbitales dans le cristal « **COHP** » (total et partiel), Energie de liaison covalente « **ECOV** » (total et partiel) .

\*Propriétés magnétiques

-Projection des moments magnétiques, Ordre magnétique (Ferro /antiferromagnétique, diamagnétique..... ), Energie magnétique, densité de spin , densité de spin nucléaire (champ hyperfin).

\*Propriétés optique

-Conductivité optique, les fonction diélectrique, les Indices de réfraction, Réflexion optique, Coefficient d'extinction, Absorption optique.

\*Propriétés de transport

-La conductivité électrique, la résistivité électrique, l'énergie thermique ,le facteur de l'énergie thermoélectrique..... .

## Chapitre 3

---

### Hydrures de métaux de transition

---

#### I) Introduction

Nous nous intéressons dans ce chapitre à l'étude des hydrures de métaux de transitions, en particulier les hydrures binaires de type  $MH_x$ , nous considérons le cas d'hydrures stœchiométriques, avec  $x=1$  ou  $2$ , en l'occurrence les monohydrures et les dihydrures .

Les calculs d'énergie ont été réalisés 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-PBE). Dans la majorité des structures analysées, les calculs ont été fait dans le cas non magnétique puis dans le cas ferromagnétique.

Nous avons traité avec détails les monohydrures et les dihydrures de trois métaux de transition, à 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).

Les monohydrures ont été considérés dans les structures cubiques à faces centrées de type NaCl et ZnS. Les dihydrures ont été pris dans des structures cubiques, Pyrite et Fluorite. Bien que l'expérience montre que les hydrures se cristallisent dans d'autres structures, comme les structures rutile, CsCl, NiAs et wurtzite pour les monohydrures.

#### II) Hydrures des métaux de transition

##### II-1) Energies de formation des hydrures des métaux de transition

Les hydrures de métaux de transition présentent d'importantes similitudes dans leurs liaisons chimiques et leurs structures électroniques. La stabilité de l'hydrures dépend de son énergie de formation, suivant la réaction :

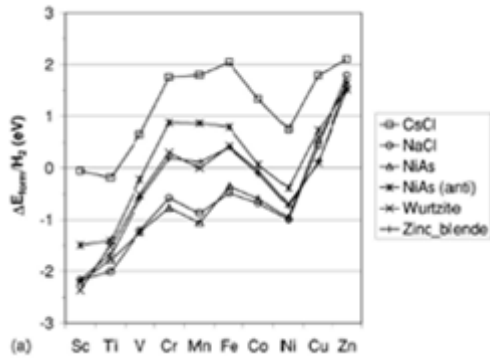


Le calcul des énergies de formation de l'hydrures nécessite à priori de calculer les énergies du métal, de l'hydrures du métal et celle du gaz de l'hydrogène.

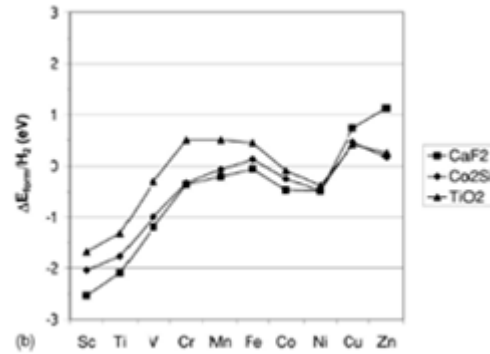
Pratiquement, il est aisé d'obtenir les deux premières énergies par les méthodes DFT mais dans le cas de l'hydrogène ces dernières, en particulier la LDA, donnent des erreurs de calculs, dues au fait que l'hydrogène possède une grande entropie.

$$E_{\text{form,hyd}} = E_{\text{sta,hyd}} - E_{\text{mét}} - \frac{1}{2} E_{H_2} \quad (3 - 2)$$

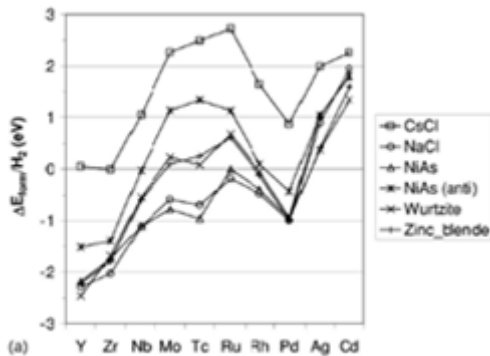
1. La figure (3-1) représente les énergies de formation des monohydrures (a) et les énergies de formation des dihydrures(b) des métaux de transition 3d dans différentes structures cristallines.
2. La figure (3-2) représente les énergies de formation des monohydrures (a) et les énergies de formation des dihydrures(b) des métaux de transition 4d dans différentes structures cristallines.



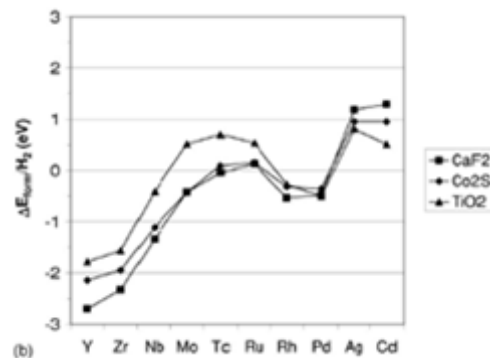
Fig(3-1-a) Energie de formation par molécule de H<sub>2</sub> des monohydrures des MT 3d dans différentes structures cristallines.



Fig(3-1-b) Energie de formation par molécule de H<sub>2</sub> des dihydrures des MT 3d dans différentes structures cristallines.



Fig(3-2-a) Energie de formation par molécule de H<sub>2</sub> des monohydrures des MT 4d dans différentes structures cristallines. [20]



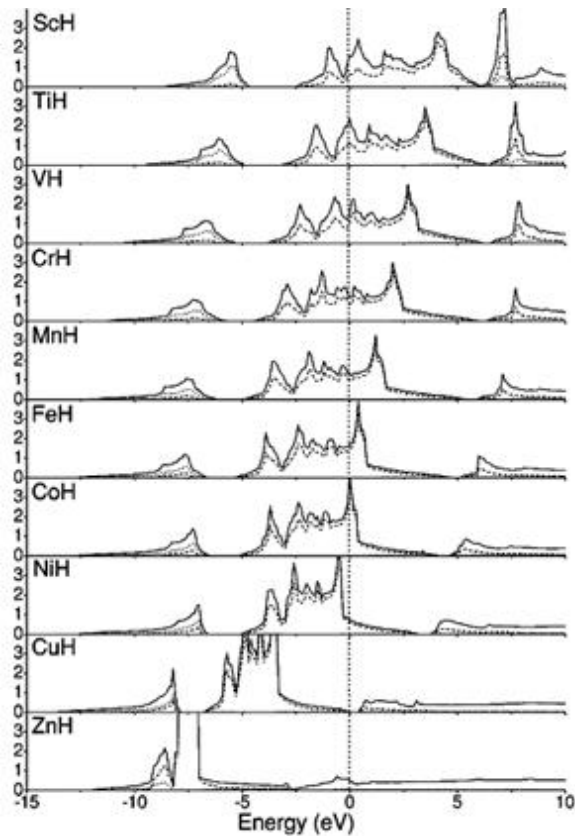
Fig(3-2-b) Energie de formation par molécule de H<sub>2</sub> des dihydrures des MT 4d dans différentes structures cristallines.[20]

La majorité des structures d'hydrures représentées dans ces figures sont stables et sont même en accord avec les observations expérimentales. Ces figures montrent bien que les hydrures des métaux de transition (MT) légers dans les deux séries (3d et 4d) sont stables, dans presque toutes les structures types, car leurs énergies de formations sont négatives.

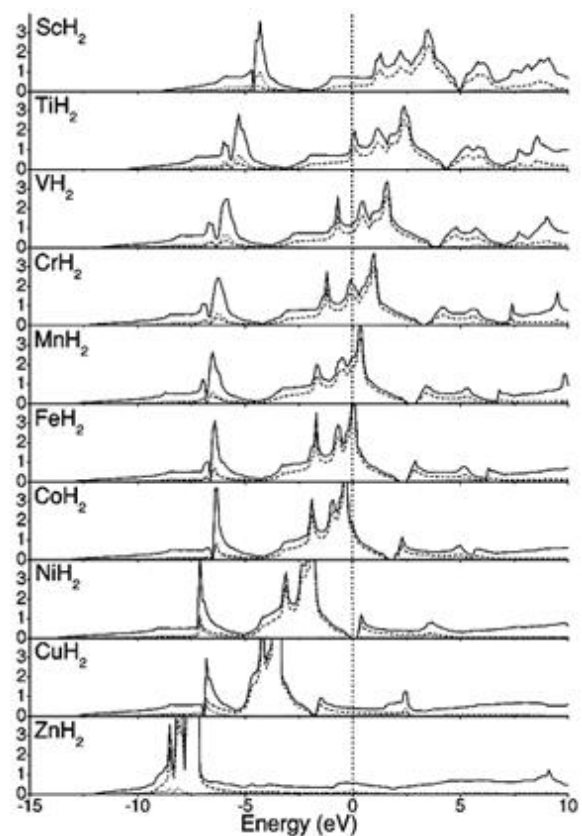
Néanmoins cette stabilité diminue rapidement en structures instables en allant vers des métaux de transition (MT) plus lourds, i.e en allant de la gauche vers la droite des séries de MT. A partir du milieu de ces séries cette tendance s'arrête et la stabilité des hydrures correspondants (Co, Ni pour les 3d et Rh, Pd pour les 4d) est proportionnelle au nombre d'électrons de la bande d. En effet les énergies de formation des hydrures des derniers éléments des séries 3d et 4d, Cu et Ag, et ceux des éléments Zn et Cd (qui ne sont pas par ailleurs des métaux de transition) sont positives, par conséquent ces hydrures sont instables. En comparant les différentes courbes des deux figures on constate que l'ordre de croissance de l'énergie de formation entre les différents structures types est le même dans les MT de

transition 3d et 4d. Néanmoins la corrélation entre l'énergie de formation d'un hydrure et son énergie de stabilité doit prendre en considération le fait que la première résulte de la compétition des effets énergétiques de trois effets énumérés plus haut. Parmi ces contributions, seule l'énergie des liaisons chimiques participe à la stabilisation de l'hydrure.

## II-2) Structures électroniques des hydrures des métaux de transition



Fig(3-3)- Densités d'états des monohydrures de métaux de transition 3d dans la structure NaCl.[20]



Fig(3-4)- Densités d'états des dihydrures de métaux de transition 3d dans structure fluorite.[20]

Les densités d'états (DOS) électroniques des monohydrures des métaux de transitions 3d dans la structure NaCl et des dihydrures dans la structure CaF<sub>2</sub>[20] présentent des similarités dans la forme de leurs courbes Fig(3-3)et Fig(3-4). La densité totale des états (DOS) des hydrures est la somme de la part de la bande s de l'hydrogène et de la part de la bande d du métal par la projection de la fonction d'onde sur des sphères entourant les atomes du métal de transition et celle de l'hydrogène, leur rayon est choisi comme étant égal à la moitié de la longueur de la liaison MT-H.

La densité des états de la bande s de H est concentrée dans une région de basse énergie (approximativement -8eV en dessous du niveau de Fermi).

### **II-3) Les paramètres de maille des hydrures des métaux de transition**

Nous nous référons dans l'estimation de l'exactitude et la fiabilité des paramètres de mailles des composés étudiés aux données énumérées dans le tableau Tab(3-1) 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(3-1)-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. [20]  
Les valeurs entre parenthèses correspondent aux résultats expérimentaux.  
- pour les données expérimentales de ScH<sub>2</sub>, TiH<sub>2</sub> et VH<sub>2</sub>. [61]  
- pour CrH<sub>2</sub> et NiH. [62]

### **II-4) Les hydrures de métaux de transition étudiés**

#### **II-4-1) Hydrure de cobalt**

Le métal du cobalt cristallise dans la structure hexagonale compacte (hcp) et la structure cubique à faces centrées (cfc) selon des conditions de température et de pression. La solubilité de l'hydrogène à 250-350 °C augmente avec la pression, aboutissant à la formation d'un hydrure CoH<sub>x</sub> de structure hexagonale compacte avec x=0.6 à P=7GPa [63],[64]. Davantage de pression mène à la formation d'hydrure de cobalt de structure cubique à faces centrées, avec x≈1 (CoH). Le métal du cobalt est stable dans la structure hexagonale compacte (hcp) et dans la structure cubique à faces centrées (cfc) sous haute pression [65].

Dans ces structures les atomes d'hydrogène occupent les sites interstitiels dans différentes disposition.

Les hydrures de Cobalt (hcp) sont ferromagnétiques leurs moments magnétiques décroît linéairement en fonction de la concentration de l'hydrogène.

#### **II-4-2) Hydrures de chrome :**

Le métal du chrome se cristallise dans la structure cubique simple, de ce fait sa transformation en structure cfc-NaCl, avant la formation de l'hydrure, nécessite une grande énergie. Le chrome partage cette propriété avec le vanadium.

L'hydrure de chrome de composition CrH peut être produit par électrolyse (dépôt du chrome au niveau de la cathode). Sous haute pression de l'hydrogène et selon les conditions de l'expérience, l'hydrure de chrome se forme suivant deux structures cristallines différentes, cubique à faces centrées (fcc) nommée par (γ)CrH et hexagonale compacte (hcp) nommée par

( $\epsilon$ )CrH. Les paramètres de mailles de la structure hexagonale compacte sont :  $a=2.719 \text{ \AA}$ ,  $c=4.433 \text{ \AA}$  et celui de la structure cubique à faces centrées (NaCl) est :  $a=3.854 \text{ \AA}$ [66].

Le chrome est le dernier élément de la série des métaux de transition (3d) qui possède des propriétés magnétiques. A basse températures (en dessous de  $3^\circ\text{K}$ ) [67], les hydrures de chromes CrH-hcp et CrH-cfc ne présentent aucun ordre magnétique. Toutefois les propriétés magnétiques des alliages de métaux de transition, particulièrement avec le magnésium, sont liées à la concentration électronique dans ces alliages et les distances interatomiques.

#### **II-4-3) Hydrure de Platine :**

Les métaux nobles ont des structures stables sous la pression ambiante et rarement leurs structures subissent des transformations à haute pression.

La formation du monohydrure de platine se produit lorsque l'enthalpie de cet hydrure, dans ses différentes structures, est inférieure à la somme de l'enthalpie de ses constituants ( $\text{Pt} + 1/2\text{H}_2$ ). La différence entre ces deux quantités dépend de la pression de ces constituants. Expérimentalement, à température ambiante, quand cette pression est au dessus de 26 GPa l'hydrure de platine se forme dans la structure tétragonale, sa structure se transforme en hexagonale compacte ou cubique à faces centrées entre 70 et 80 GPa[68].

L'hydrure de platine présente des équilibres dans différentes structures cristallines dont on peut résumer les détails comme suit :

- ❖ Sa structure cristalline tétragonale se caractérise sous la pression de 46.6 GPa par les paramètres de maille :  $a=b=3.422 \text{ \AA}$ ,  $c=2.782 \text{ \AA}$ . [68]
- ❖ Sa structure cubique à face centrées (cfc) se forme sous la pression 40.6 GPa, son paramètre de maille  $a=2.843 \text{ \AA}$ . [68]
- ❖ Sa structure hexagonale compacte (hcp) à 48.1 GPa possède les paramètres de maille suivants :  $a=2.789 \text{ \AA}$ ,  $c=4.733 \text{ \AA}$ . [68]

### III) Etudes des hydrures de métaux de transition

#### III-1) Les monohydrures

##### III-1-1) Le monohydrure de cobalt CoH

Nous étudierons le monohydrure de cobalt, à l'instar des deux autres monohydrures que nous explorerons plus tard dans deux structures cristallines, la structure cubique à face centrées NaCl (cfc-NaCl) et cubique à faces centrées ZnS (cfc-ZnS). Nous développerons des calculs avec la méthode de l'onde sphérique augmentée (ASW). A titre particulier, nous présenterons pour ce cas précis du CoH les résultats et les courbes des deux approximations LDA et GGA.

##### a) Energie totale et moment magnétique.

On cible un domaine adéquat des paramètres de maille, tout en conservant la structure type du monohydrure. Après avoir atteint la convergence de chaque calcul, on trace la variation de l'énergie en fonction du volume de la maille unitaire en bohr<sup>3</sup>, on obtiendra les courbes  $E=f(V)$  ajustées à l'aide de l'équation de Birch[69].

$$E(v) = E(V_0) + \frac{9}{8}V_0B \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 + \frac{9}{16}B(B' - 4)V_0 \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 + \sum_{n=4}^N \gamma_n \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^n \quad (3 - 3)$$

Où  $E(V_0)$ ,  $V_0$ ,  $B$  et  $B'$  sont respectivement l'énergie et le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression.

Le symbole  $\gamma_n$  représente les termes de contraction totale et l'ordre de sommation maximal du lissage est symbolisé par l'indice  $N$ .

La Fig(3-5) représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille unitaire de l'hydrure de cobalt dans la structure NaCl en se basant (a) sur la LDA (b) sur la GGA. Dans ces figures, nous représentons simultanément les résultats des calculs non magnétiques et ferromagnétiques. Ces deux courbes montrent d'une part que les calculs établis par la GGA et la LDA donnent des valeurs très proches pour l'énergie totale de l'état d'équilibre. D'autre part les valeurs des énergies des calculs ferromagnétiques sont inférieures à celles des calculs non magnétiques, ce qui signifie qu'à l'équilibre l'hydrure de cobalt dans la structure NaCl est ferromagnétique, avec un moment magnétique d'environ 1.09 pour la LDA et 1.19 pour la GGA.

On remarquera que le volume à l'équilibre donné par la LDA est plus petit que celui de la GGA, par conséquent il est de même pour le paramètre de maille. Ceci est en accord avec les données de la littérature, qui révèlent que la LDA sous estime les paramètres de maille.

La Fig(3-6) montre des courbes similaires, concernant maintenant l'hydrure de cobalt dans la structure cfc-ZnS. En comparant les résultats des deux structures, on relève que le cobalt est plus stable dans la structure NaCl par contre les paramètres de maille et les moments magnétiques sont plus importants dans la structure ZnS.

En plus du fait que l'état à l'équilibre est ferromagnétique dans les deux structures types, la différence entre l'énergie totale de l'état ferromagnétique et l'état non magnétique augmente avec le paramètre de maille.

Les énergies totales (non magnétiques et ferromagnétiques) du CoH dans les structures cfc-NaCl et cfc-ZnS et les paramètres de maille correspondants, calculés dans les approximations LDA et GGA sont présentés dans le Tab(3-2). On remarque que les valeurs du paramètre de maille(a) calculées sont très proches de la valeur donnée dans le Tab(3-1)





	Propriétés		Structure type NaCl		Structure type ZnS	
			LDA	GGA	LDA	GGA
CoH	nm	E <sub>T</sub>	-2783.369511	-2788.015337	-2783.354644	-2788.002450
		a	6.92559	7.08667	7.07769	7.27264
	fm	E <sub>T</sub>	-2783.377062	-2788.043454	-2783.362498	-2788.023672
		a	6.96733	7.07446	7.11568	7.34149
		mm	1.087540	1.189972	1.092641	1.302317

Tab(3-2) propriétés du CoH à l'équilibre (nm et fm) dans les structures: cfc-NaCl et cfc-ZnS. Comme conclusion des résultats de ces calculs, nous déduisons que le monohydrure cobalt est plus la structure NaCl et est ferromagnétique à l'équilibre.

#### b) Structure électronique : structures de bandes et densités d'états

Nous étudierons dans ce paragraphe la structure électronique du monohydrure de cobalt en traçant les bandes d'énergies et densités d'états projetées sur chaque site atomique. Nous avons considéré le monohydrure de cobalt dans la structure NaCl et ZnS et pour chaque structure nous avons tracé les bandes d'énergie dans le cas non magnétique fig(3-7) et en polarisation de spin (ferromagnétique) fig(3-8). De même pour les densités d'états (DOS), elles sont représentées dans les structures, NaCl et ZnS, respectivement dans le cas non magnétique et dans le cas ferromagnétique par les figures (3-11) et (3-12). Ces courbes ont été tracées en se basant sur la GGA, puis le travail a été repris, uniquement dans le cas du CoH en utilisant la LDA. Les résultats obtenus pour cette dernière, suivant l'ordre précédant, donnent les figures[(3-9) et (3-10)] pour les bandes d'énergies et [(3-13) et (3-14)] pour densités d'états.

Dans les tracés des bandes d'énergies et des densités d'états électronique, les énergies sont rapportées au niveau de Fermi ( $E_F$ ). Ce référentiel est respecté dans toutes les figures des bandes d'énergie et des densités d'états.

Le niveau de Fermi sépare la bande de valence BV (énergies aux valeurs négatives) de la bande de conduction BC (aux énergies positives).

L'examen préliminaire de ces courbes montre des similarités dans leurs formes dans les deux structures, cfc-NaCl et cfc-Zns.

La structure cfc-NaCl montre dans les deux approximations l'existence d'un gap d'énergie au dessous du niveau de Fermi, estimé par la GGA entre -7ev et -5ev [fig(3-7,a) et fig(3-11,a)]. Par contre dans la LDA l'intervalle de ce gap est plus grand, de -8ev à -5ev [fig(3-9,a) et fig(3-13,a)].

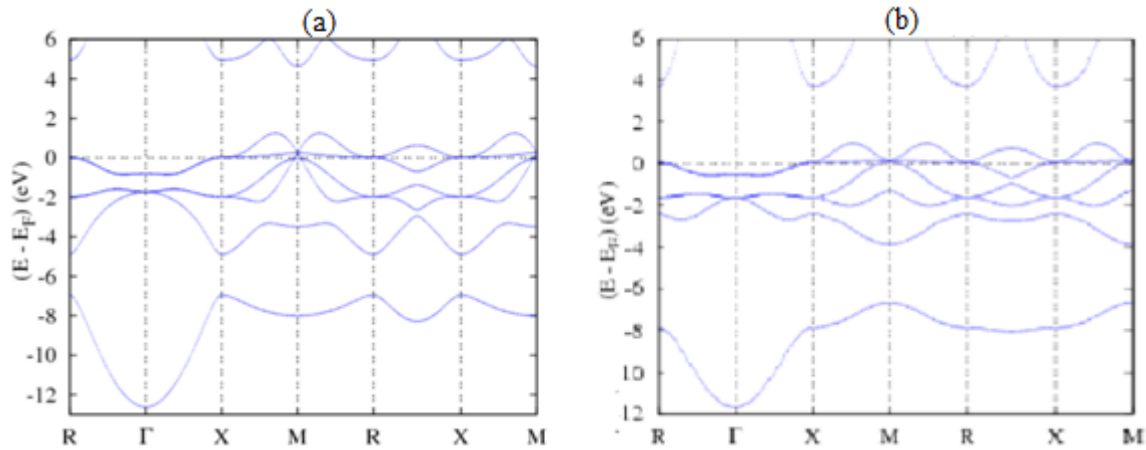


Fig (3-7) structure de bandes de CoH, calcul non magnétique par la GGA .  
 (a) Dans la structure NaCl (b) Dans la structure ZnS

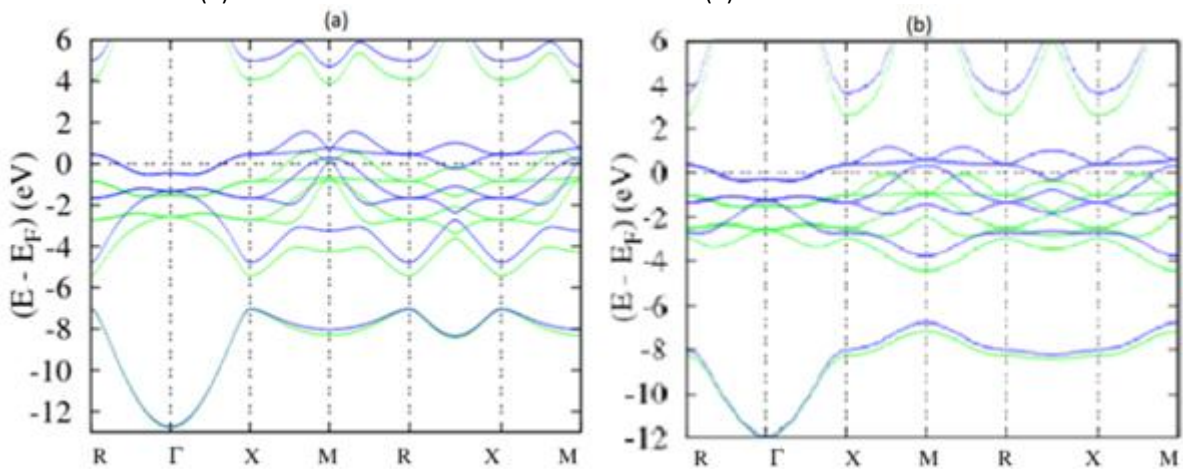


Fig (3-8) structure de bandes de CoH , calcul Ferromagnétique par la GGA .  
 (a) Dans la structure NaCl (b) Dans la structure ZnS

La structure électronique du monohydrure de cobalt dans les différentes structures cristallines montre un gap dans la bande de valence.

L'analyse générale des courbes des bandes d'énergie et des densités d'états montre une forte concentration des états dans un domaine énergétique localisé entre -4 électron volt (eV) et le Niveau de Fermi. Ce dernier coïncide avec le pic de densité des états 3d du cobalt, synonyme de l'instabilité magnétique à l'état d'équilibre de CoH. L'état s de l'hydrogène occupe notamment le bas de la bande de valence. Dans la bande de conduction se trouve exclusivement les états du Co.

Les états de l'hydrogène et ceux du cobalt sont hybridés dans le bas de la bande de valence, ce qui favorise les interactions chimiques.

Ces résultats sont en accord avec la densité d'états donnée dans la fig(3-3) pour le cas de CoH dans la structure cfc-NaCl.

Pour explorer les propriétés magnétiques du CoH, nous considérons d'une part les structures de bandes de CoH représentées dans les figures (3-8) et (3-10). D'autre part les densités d'états illustrées dans les figures (3-12) et (3-14).

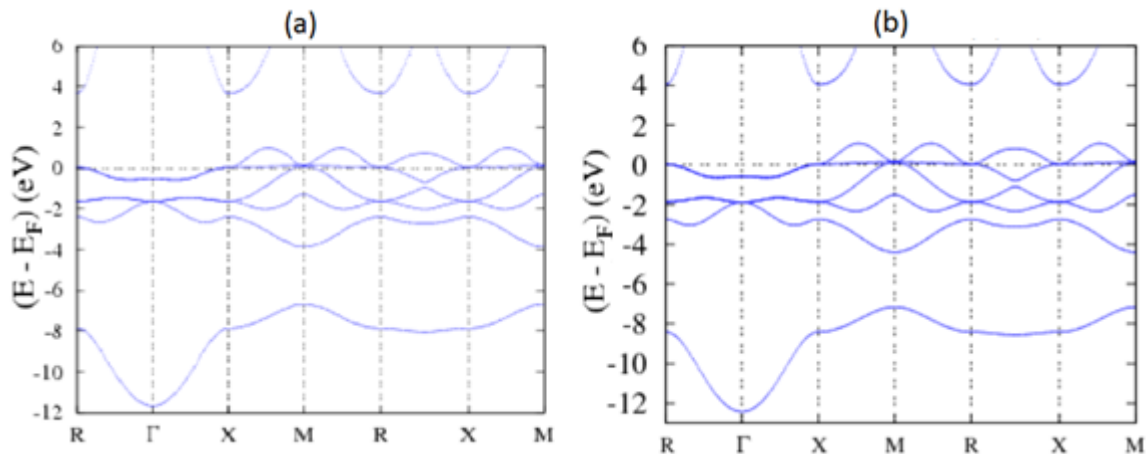


Fig (3-9) structure de bandes de CoH ,calcul non magnétique par la LDA .  
 (a) Dans la structure NaCl (b) Dans la structure ZnS

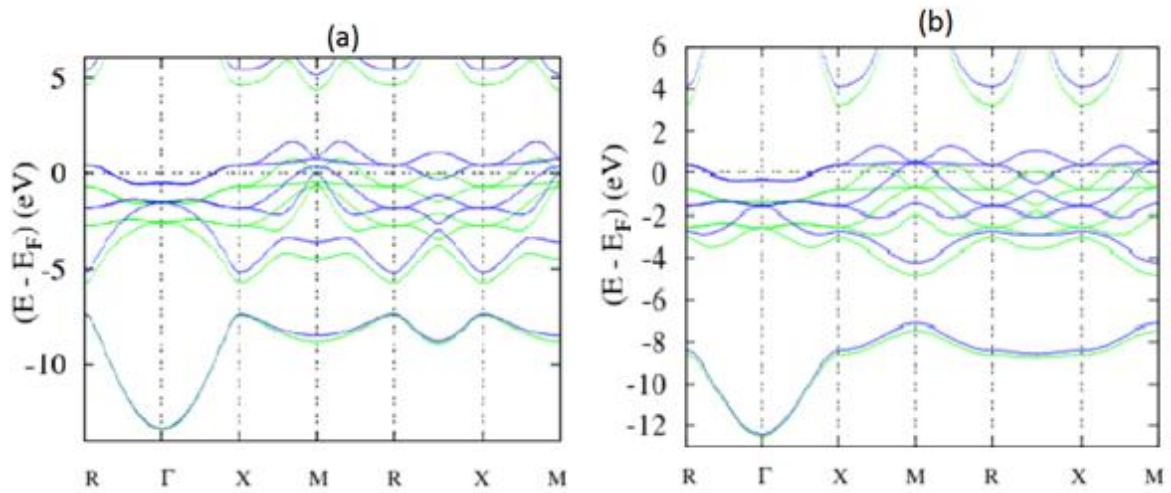


Fig (3-10) structure de bandes de CoH , calcul Ferromagnétique par la LDA .  
 (a) Dans la structure NaCl (b) Dans la structure ZnS

Ces courbes confirment le caractère magnétique du CoH dans les deux approximations, ceci est expliqué par l'éclatement entre les états de spin( $\uparrow$ ) et les états de spin( $\downarrow$ ) dû à l'interaction d'échange. Néanmoins, il faut relever que les résultats de la GGA attribuent un moment magnétique plus grand au monohydrure de cobalt et que la structure cfc-NaCl met en évidence un caractère magnétique plus accentué que la structure cfc-Zns. Cette remarque est en total accord avec les calculs du moment magnétique présentés dans le Tab (3-2) et explicités dans les courbes des fig (3-12) et (3-14).

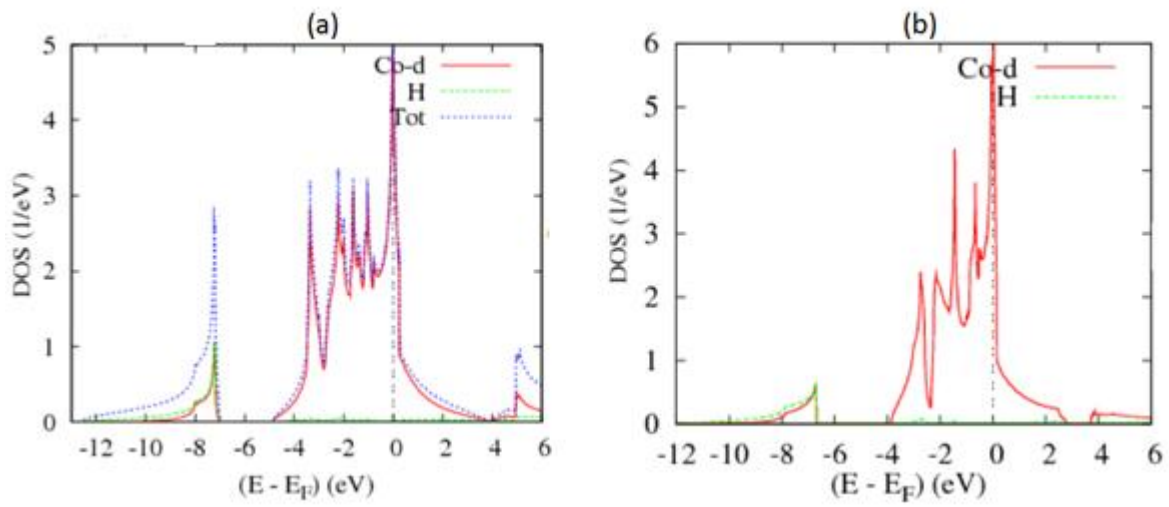


Fig (3-11) structure électronique de CoH , calcul non magnétique par la GGA .  
 (a) Dans la structure NaCl (b) Dans la structure ZnS

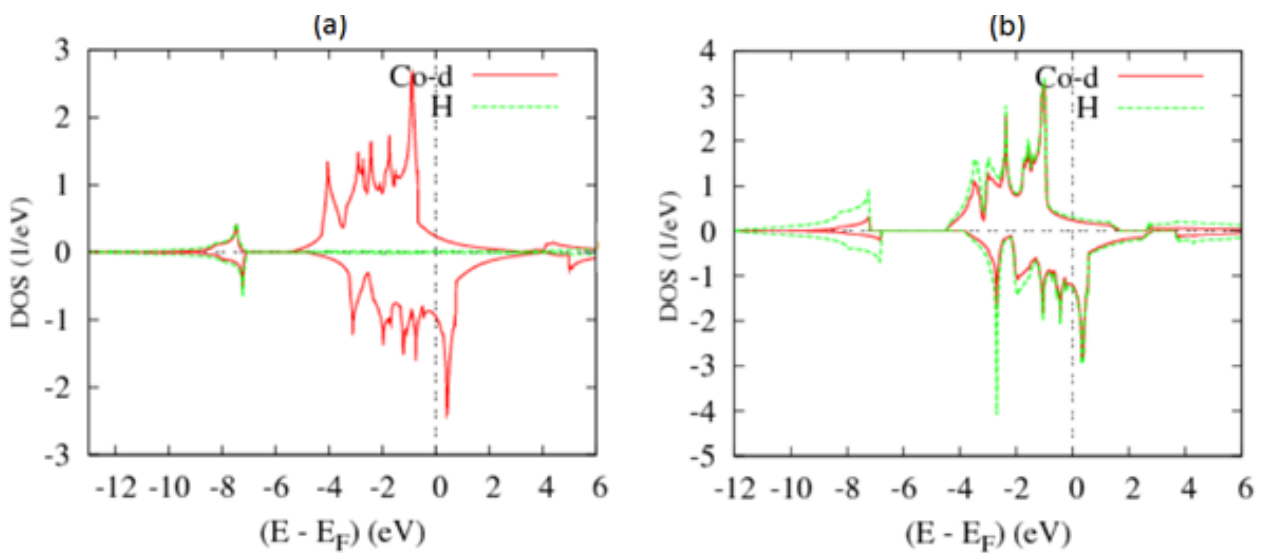


Fig (3-12) structure électronique de CoH , calcul Ferromagnétique par la GGA  
 (a) Dans la structure NaCl (b) Dans la structure ZnS

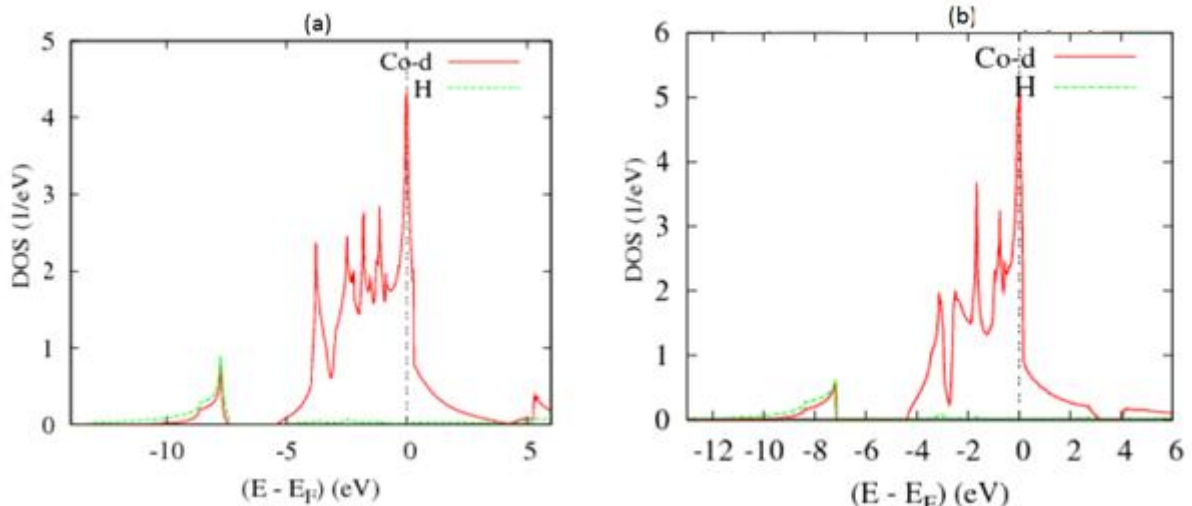


Fig (3-13) structure électronique de CoH , calcul non magnétique par la LDA .  
 (a) Dans la structure NaCl (b) Dans la structure ZnS

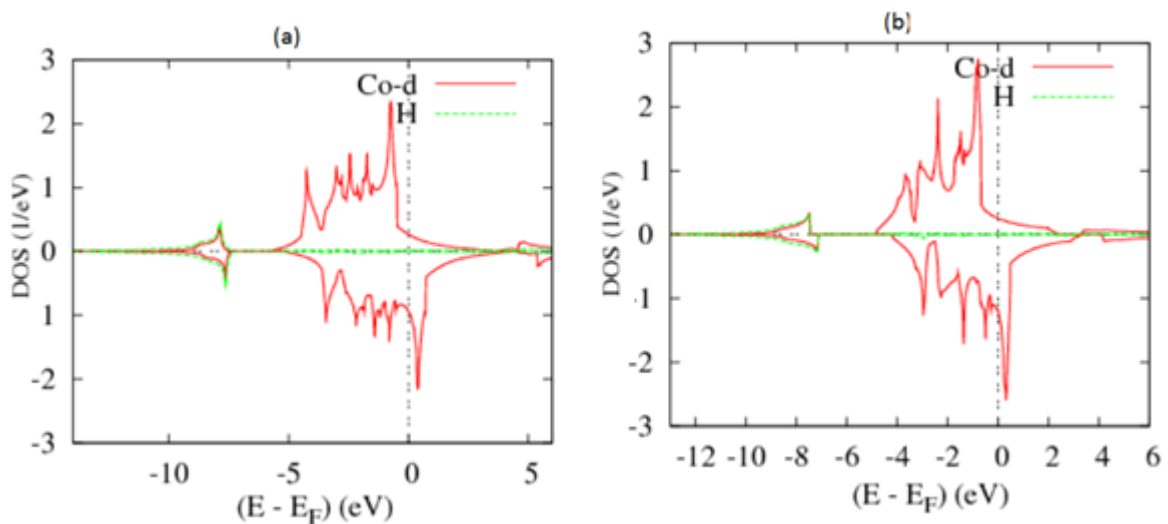


Fig (3-14) structure électronique de CoH , calcul Ferromagnétique par la LDA .  
 (a) Dans la structure NaCl (b) Dans la structure ZnS

c) Analyse de liaison chimique : critère ECOV

L'interprétation des comportements énergétiques, électroniques et magnétiques des monohydrures en général, nécessite la compréhension des interactions chimiques au sein de leurs mailles. A cet effet, on fait appel aux fonctions ECOV pour évaluer la nature des liaisons chimiques. Le signe de la fonction ECOV est un paramètre révélateur de la nature de la liaison chimique. En effet, lorsque la fonction ECOV est négative la liaison est liante, non liante quand la fonction ECOV est nulle et enfin la liaison est anti-liante pour les valeurs positives de la fonction ECOV.

Les courbes ECOV (non magnétiques) du CoH dans les structures NaCl et ZnS dans la fig(3-15) montrent :

-Pour la liaison Co-H deux pics liants très importants dans la bande de valence situés dans les deux structures, NaCl et ZnS , respectivement aux d'énergies -7ev , -3ev et un autre plus petit localisé à 2ev. Au niveau de Fermi, elle possède un pic anti-liant très important, ce

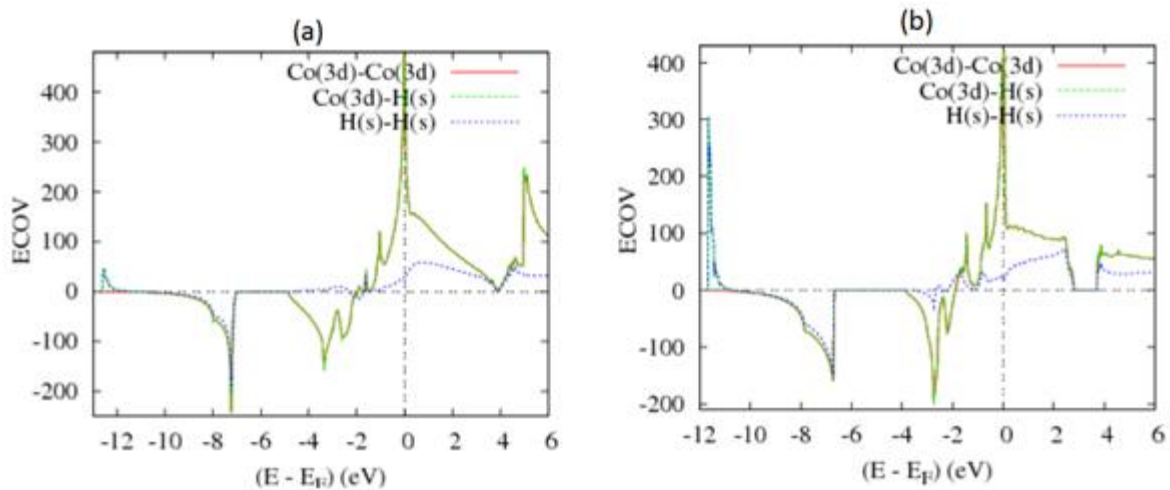


qui explique le caractère instable de cet hydrure dans la configuration non magnétique. Par conséquent le monohydrure de cobalt est magnétique à l'état d'équilibre.

Dans le haut de la bande de conduction apparaît dans la structure NaCl un caractère liant.

- La liaison Co-Co présente les mêmes caractéristiques que celles de Co-H mais elle est non liante dans le bas de la bande de valence.

- La liaison H-H est moins intense avec un pic anti-liant dans la BV (-12eV) dans les deux structures mais très intense dans la structure ZnS.



Fig(3-15) Les courbes ECOV, décrivant les liaisons chimiques de CoH à l'équilibre non magnétique[nm,nsp]: (a) dans la structure NaCl. (b) dans la structure ZnS.

### III-1-2) Le Monohydrure du chrome CrH

#### a) Energie totale et moment magnétique

Les propriétés du monohydrure du chrome ont été étudiées dans les deux approximations, LDA et GGA. Mais nous nous limiterons à présenter seulement les résultats obtenus par la GGA.

Cette restriction est motivée d'un côté par le fait que les résultats donnés par les deux approximations sont très proches et de l'autre côté les résultats de la GGA sont légèrement plus optimisés. En particulier, l'utilisation de la GGA-PBE est très appropriée pour les hydrures de métaux de transition[70].

On remarquera que les énergies de l'état d'équilibre (non magnétique ou ferromagnétique) calculées par la GGA sont plus petites que celles données par la LDA dans tous les hydrures et dans toutes les structures considérées.

Dans la figure (3-17) nous avons tracé la variation de l'énergie en fonction du volume de la maille unitaire dans la structure NaCl (a) et dans la structure ZnS (b). La comparaison de ces courbes montre d'une part que l'énergie à l'état d'équilibre est plus petite dans la structure NaCl que dans la structure ZnS, d'autre part les courbes des calculs non magnétiques et ferromagnétiques présentent les mêmes minimums, ce qui implique que les états d'équilibre non magnétique et ferromagnétique ont la même valeur de l'énergie totale. On peut conclure que le monohydrure de chrome est stable dans la structure cfc-NaCl et ne présente pas d'ordre magnétique à l'équilibre. On relèvera aussi que la différence entre les énergies des calculs ferromagnétiques et non magnétiques augmente avec la valeur du paramètre de maille.

Le paramètre de maille à l'équilibre est premièrement, un peu plus grand dans la structure NaCl et deuxièmement sa valeur est plus petite dans les calculs ferromagnétiques. Mais la constatation essentielle est que la valeur de ce paramètre est très proche de celle énoncée dans le Tab (3-1) i.e.  $a = 7.013$  Bohr. alors que les valeurs calculées sont de 7.127 Bohr pour la structure NaCl et 7.123 Bohr pour ZnS (calcul LDA). L'écart entre les deux estimations est de 1.6%.

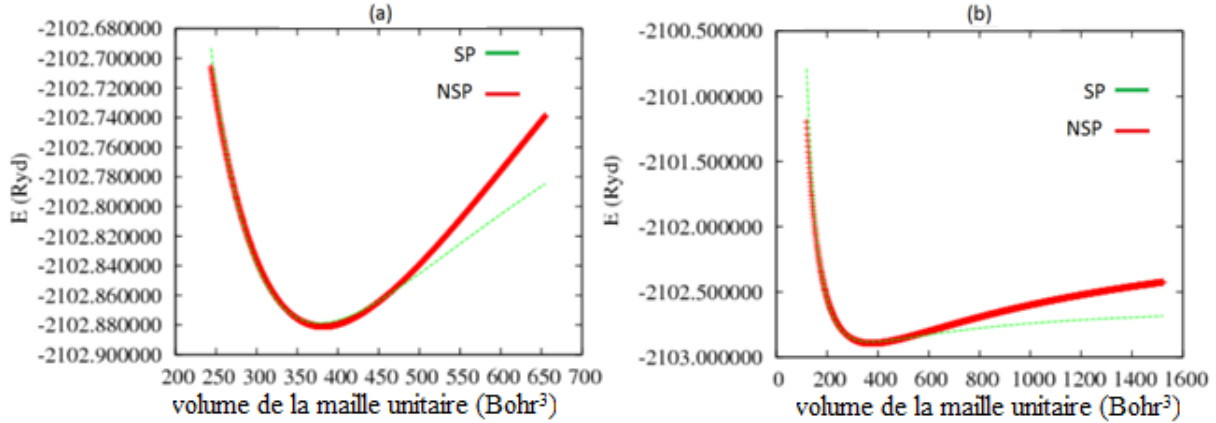


Fig (3-17) Variation de l'énergie totale en fonction du volume [ $E_T=f(V)$ ] de CrH (nm et fm).

a) Dans la structure NaCl

b) Dans la structure ZnS

Les énergies totales et les paramètres de maille de l'état d'équilibre non magnétique et ferromagnétique dans les structures NaCl et ZnS calculés dans les approximations LDA et GGA sont classés dans le Tab (3-3).

	Propriétés		Structure type NaCl		Structure type ZnS	
			LDA	GGA	LDA	GGA
CrH	nm	$E_T$	-2098.866314	-2102.880531	-2098.872306	-2102.894983
		a	7.12713	7.25267	7.12364	7.21226
	fm	$E_T$	-2098.866672	-2102.928663	-2087.871714	-2102.896021
		a	7.09741	7.22168	7.06616	7.20472
		mm	0.00	0.00	0.00	0.00

Tab(3-3) propriétés du CrH à l'équilibre (nm et fm) dans les structures: cfc- NaCl et cfc-ZnS.

b) Structure électronique densités d'états (DOS) et liaisons chimiques ECOV.

L'analyse des structures de bandes et des densités électroniques du monohydrure de chrome révèle le caractère non magnétique à l'équilibre de ce dernier. Effectivement les bandes d'énergies non magnétiques sont identiques aux bandes d'énergies ferromagnétiques, ces courbes sont en accord avec les résultats des calculs qui donnent un moment magnétique nul à l'équilibre pour le CrH dans les structures NaCl et ZnS.



Comme description des densités d'états électroniques Fig (3-18), on peut noter la localisation de l'état s de l'hydrogène dans l'intervalle énergétique [-12, -7]eV de la BV. Les orbitales (3d) du chrome sont essentiellement concentrées de part et d'autre du niveau de Fermi de -4.5eV à +6.0eV, leur maximum se situe dans la bande de conduction (BC).

Les tracés des densités d'états ferromagnétiques sont parfaitement symétriques dans les deux structures type considérées Fig(3-19), l'allure des pics pour les orientations  $\uparrow$  et  $\downarrow$  du spin sont identiques, ce qui explique le caractère non magnétique de cet hydrure à l'équilibre. On peut aussi remarquer que le niveau de Fermi ne correspond pas à un pic des états de CrH, signe de la stabilité de l'état non magnétique et de l'absence d'éclatement dû aux interactions d'échanges magnétiques.

Les densités d'états de CrH dans la structure NaCl Fig (3-18,a) sont similaires à celles exposées dans la Fig(3-3) dans leurs formes et la position du niveau de Fermi par rapport à l'état 3d du chrome et l'état 1s de l'hydrogène.

Le tracé des ECOV de la figure(3-20) montre que la liaison H-H est anti-liante dans le bas de la bande de valence, le pic de ce caractère est très élevé dans la structure ZnS. Les liaisons Cr-Cr et Cr-H ont la même disposition de leurs densités : deux pics de liaisons liantes, plus au moins équivalents, dans la BV et un pic anti liant au niveau énergétique +2eV.

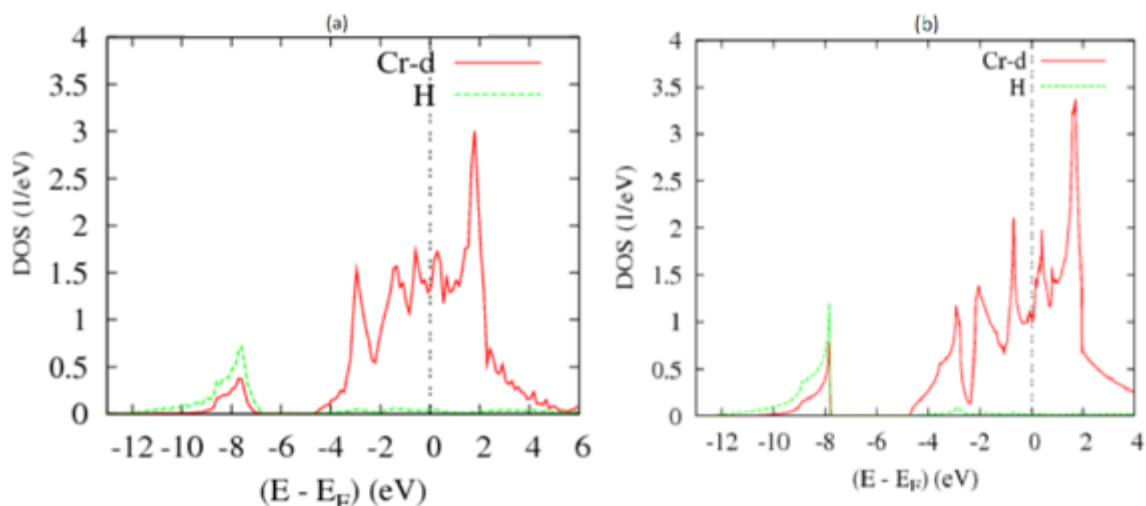


Fig (3-18) structure électronique de CrH , calcul non magnétique par la GGA .  
 (a) Dans la structure NaCl (b) Dans la structure ZnS

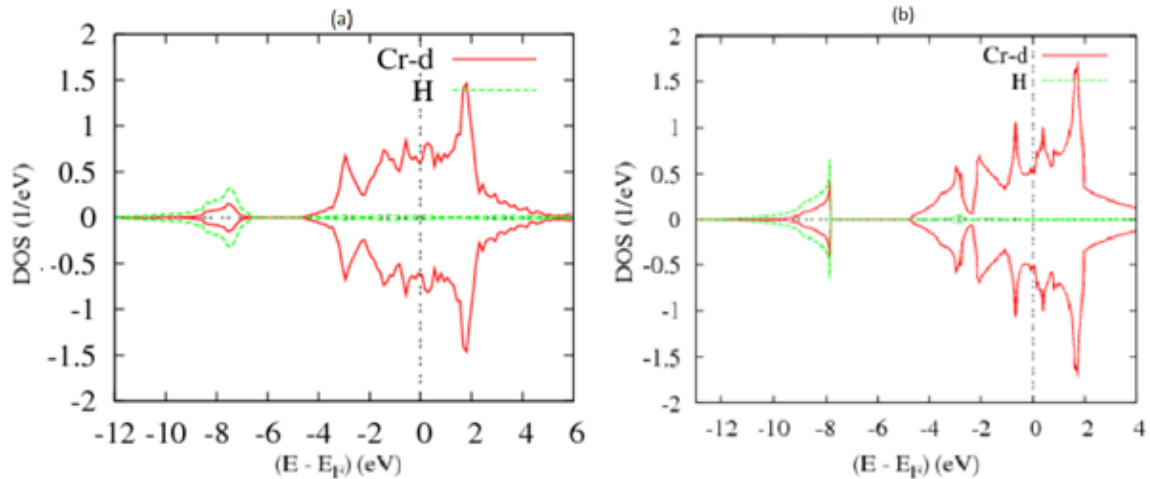
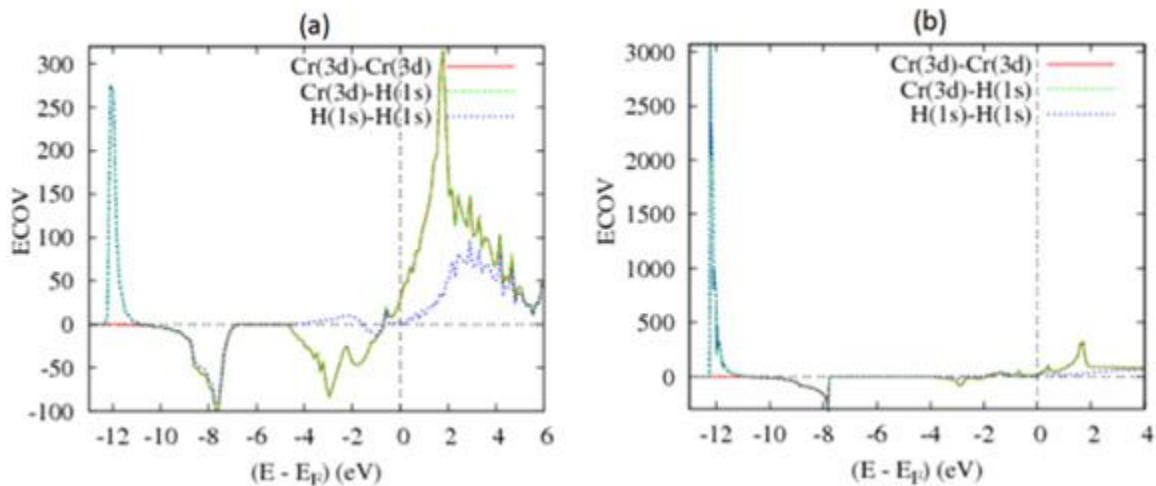


Fig (3-19) structure électronique de CrH , calcul Ferromagnétique par la GGA .  
 (a) Dans la structure NaCl (b) Dans la structure Zn



Fig(3-20) Les courbes ECOV, décrivant les liaisons chimiques de CrH à l'équilibre non magnétique[nm,nsp] (a) dans la structure NaCl. (b) dans la structure ZnS

### III-1-3) Le monohydrure de platine PtH

#### a) Energie totale et moment magnétique

Nous avons traité le cas du monohydrure de platine dans la même démarche que le monohydrure de chrome. Les résultats obtenus montrent que le monohydrure de platine est stable dans la structure NaCl et ne présente pas d'ordre magnétique. Les courbes de la variation de l'énergie en fonction du volume dans les cas, de la polarisation de spin et du spin non polarisé, sont totalement superposées Fig(3-21).

Le paramètre de la maille élémentaire donné par l'approximation du gradient généralisé est plus élevé que celui calculé par l'approximation locale de la densité. Comme on peut noter que le paramètre de maille de la structure ZnS est plus grand que celui de la structure NaCl. Le paramètre maille calculé pour le PtH dépend du module de compressibilité lors de la détermination de l'état d'équilibre, ceci qui explique en partie l'écart entre la valeur calculé et les données de la littérature.

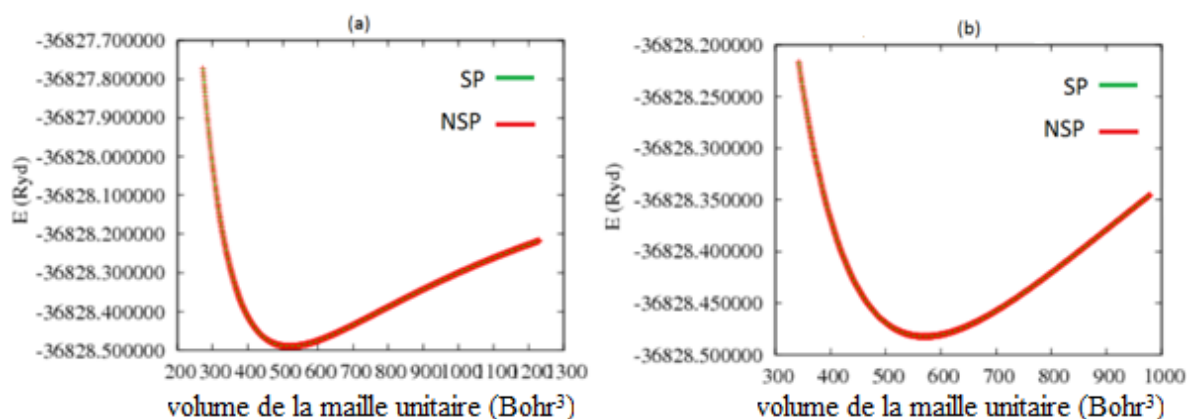


Fig (3-21) Variation de l'énergie totale en fonction du volume  $[E_T=f(V)]$  de PtH (nm et fm).  
 a) Dans la structure NaCl  
 b) Dans la structure ZnS.

Le Tab (3-4) résume de l'ensemble des valeurs calculées pour le monohydrure de platine (PtH) dans les structure NaCl et ZnS en utilisant les approximations LDA et GGA.

	Propriétés		Structure type NaCl		Structure type ZnS	
			LDA	GGA	LDA	GGA
PtH	nm	$E_T$	-36808.030812	-36828.489144	-36808.022289	-36828.486880
		a	7.90032	8.04020	8.04829	8.29406
	fm	$E_T$	-36808.030812	-36828.489144	-36808.022307	-36828.486881
		a	7.90032	8.04020	8.04829	8.29406
		mm	0.00	0.00	0.00	0.00

Tab(3-4) propriétés du PtH à l'équilibre (nm et fm) dans les structures: cfc-NaCl et cfc-ZnS.

b) Structure électronique : densités d'états (DOS) et liaisons chimiques ECOV

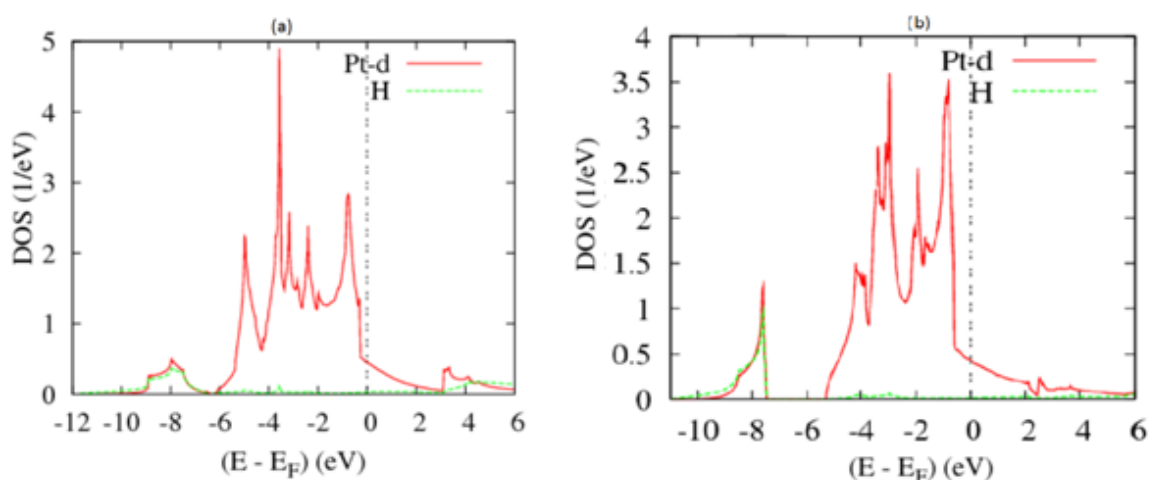


Fig (3-22) structure électronique de PtH, calcul non magnétique par la GGA.  
 (a) Dans la structure NaCl  
 (b) Dans la structure ZnS

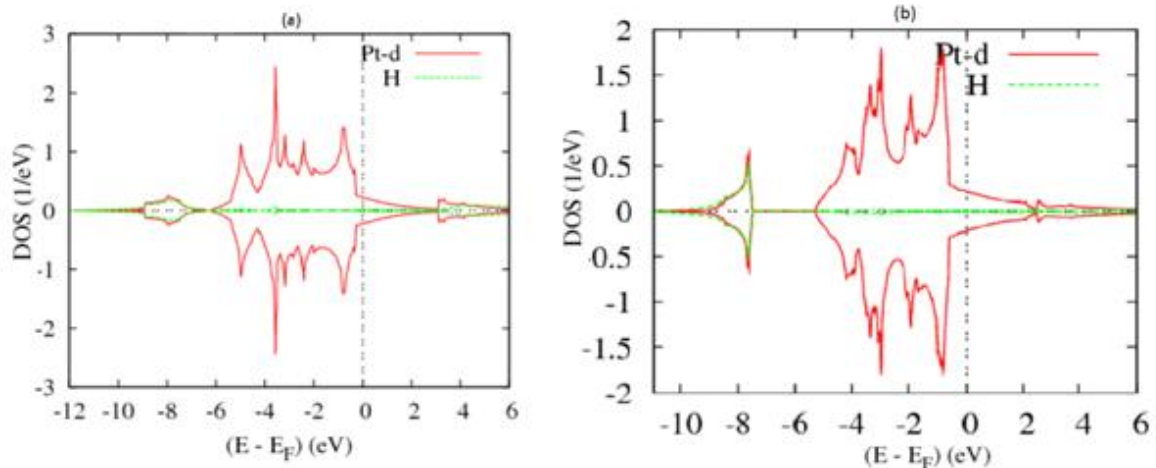
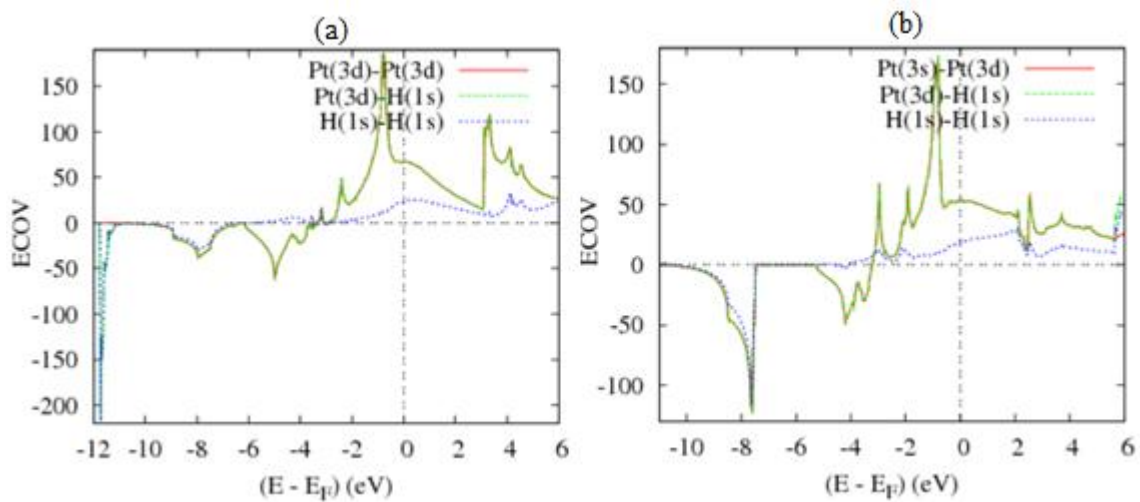


Fig (3-23) structure électronique de PtH , calcul Ferromagnétique par la GGA .  
 (a) Dans la structure NaCl (b) Dans la structure ZnS



Fig(3-24) Les courbes ECOV, décrivant les liaisons chimiques de PtH à l'équilibre non magnétique [nm, nsp] (a) dans la structure NaCl. (b) dans la structure ZnS

Les tracés des densités d'états Fig(3-22) montrent que, dans les deux structures (NaCl et ZnS), les états du platine sont concentrés dans la bande de valence (BV) entre -6eV et 0eV et présentent deux pics. Le bas de la bande de valence (à -8eV) est marqué par l'allure identique des PDOS de platine et l'hydrogène, ce qui signifie un recouvrement des états s et p de H et Pt. Par ailleurs ces courbes présentent des gaps énergétiques au voisinage de -6eV, ce gap est très large dans la structure ZnS. La bande de conduction est marquée par une faible intensité de l'état 3d de platine.

Les courbes des PDOS pour la configuration sp de PtH sont montrées dans la (3-23), ces courbes présentent une ressemblance des densités d'états électroniques entre les structures NaCl et ZnS. La bande de valence de ces PDOS contient deux régions énergétiques distinctes : entre -9eV et -7eV nous pouvons constater l'allure à intensité faible des états s, p de H et Pt. Cependant, la partie allant de -6eV jusqu'à presque le niveau de Fermi, une intensité plus forte à la précédente due essentiellement aux états 3d du platine qui continuent à apparaître, avec une faible intensité, au dessus du niveau de Fermi. Les états de spin ( $\uparrow$ ) et de spin ( $\downarrow$ ) sont symétriques, ce qui conforte les résultats des calculs

ferromagnétiques à l'équilibre, qui suggèrent que le monohydrure de platine n'est pas ferromagnétique.

Les liaisons chimiques dans l'hydrure de platine observées par les courbes ECOV de la Fig(3-24) montrent que l'ensemble des liaisons dans le PtH ont les mêmes propriétés, à quelques différences près, dans les deux structures NaCl et ZnS. Les liaisons Pt-Pt et Pt-H ont, presque dans tout le domaine énergétique, les mêmes densités. On peut distinguer deux parties pour ces liaisons dans la bande de valence: une zone à caractère anti liant qui s'étend de -9 à -3ev et qui possède certains pics de densité et une autre zone à caractère non liant qui débute du niveau énergétique de -3ev et qui arrive au delà du niveau de Fermi en se projetant dans la bande de conduction, on relèvera la zone à caractère non liant un pic important à -1ev.

La liaison entre les atomes d'hydrogène a un caractère liant très intense dans le bas de la bande de valence (-10ev). A partir de -5ev cette liaison devient anti liante avec une faible intensité.

## III-2) Les dihydrures

### III-2-1) Le dihydrure de cobalt CoH<sub>2</sub>

#### a) Energie totale et moment magnétique

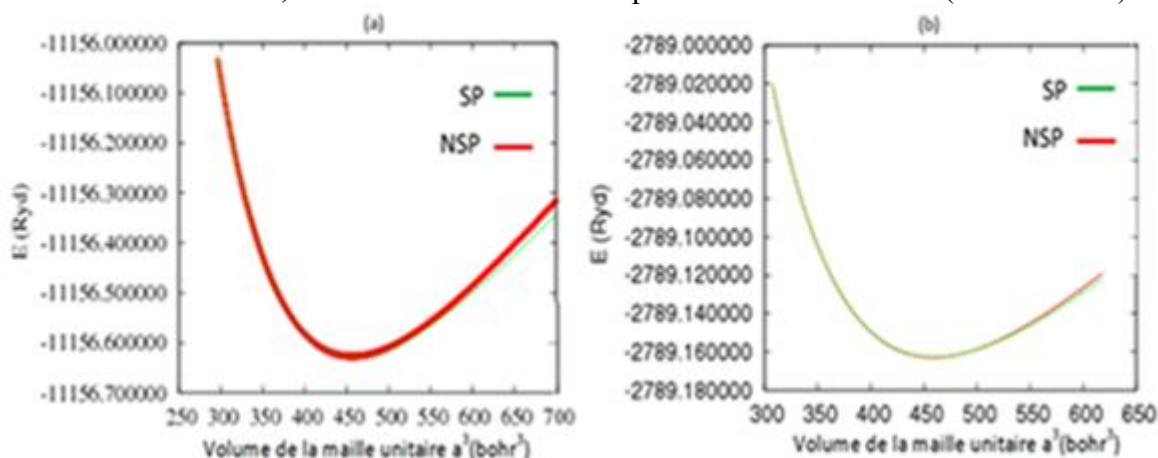
Les figures (3-25)[a et b] montrent les résultats de la variation de l'énergie totale en fonction du volume,  $E=f(V)$ , ces courbes sont ajustées à l'aide de la fonction de Birch. Ces courbes représentent au même temps les résultats des calculs non magnétiques et les résultats des calculs ferromagnétiques.

Elle 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 CoH<sub>2</sub> dans les deux structures étudiées, on déduira que cet dihydrure est stable dans la structure fluorite.

Le volume de la maille du dihydrure de cobalt à l'équilibre est d'environ 458.59(bohr<sup>3</sup>) pour la structure fluorite et 458.31(bohr<sup>3</sup>) pour la structure pyrite.

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  $a=7.51163$  Bohr et par la GGA  $a=7.71157$  Bohr, comparées à la valeur rapportée dans les données du Tab(3-1)  $a=3.92 \text{ \AA}=7.4102$  Bohr, l'écart entre ces valeurs représente environ 1.37% (dans la LDA).



Fig(3-25) Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille unitaire [ $E=f(v)$ ] du CoH<sub>2</sub> (a) dans la structure pyrite (b) dans la structure fluorite

Le Tableau (3-5) récapitule les valeurs calculées des énergies des états d'équilibres des configurations non magnétique et ferromagnétique du dihydru de cobalt ( $\text{CoH}_2$ ) dans les structures pyrite et fluorite. On relève que la différence entre les énergies totales de l'hydrure à l'équilibre non magnétique et ferromagnétique est nulle, en accord avec la valeur du moment magnétique. Par conséquent le dihydru de cobalt est non magnétique à l'équilibre.

CoH <sub>2</sub>		Pyrite			Fluorite		
			LDA	GGA		LDA	GGA
		nm	E <sub>T</sub>	-2784.501673	-2789.145449	E <sub>T</sub>	-2784.504000
	a	7.52901	7.71000	a	7.51163	7.71157	
	u	0.32000	0.30700	-	-	-	
	fm	E <sub>T</sub>	-2784.498123	-2789.145449	E <sub>T</sub>	-2784.504000	-2789.162864
	a	7.53082	7.710000	a	7.51163	7.71157	
	u	0.32000	0.30700	-	-	-	
	mm	0.00	0.00	mm	0.00	0.00	

Tab (3-5) Propriétés du dihydru de chrome  $\text{CoH}_2$  à l'équilibre non magnétique et ferromagnétique dans les structures cristallines : pyrite et fluorite.

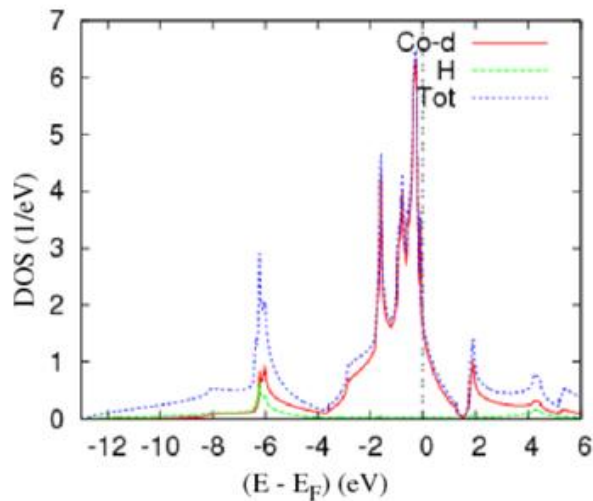
#### b) Structure électronique

Les densités d'états du dihydru de cobalt sont tracées dans la structure fluorite, qui est celle de la stabilité du  $\text{CoH}_2$  à l'équilibre. Elles sont représentées dans la figure (3-26), 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 dihydru de cobalt est compatible avec la structure fluorite du  $\text{CoH}_2$  donnée dans la Fig(3-4), en particulier la position du niveau de Fermi dans les deux courbes.

La figure tenant compte de la polarisation de spin Fig(3-27) 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.



Fig(3-26) Structure électronique: densités d'états (DOS) du  $\text{CoH}_2$  dans la structure fluorite. Configuration non magnétique.

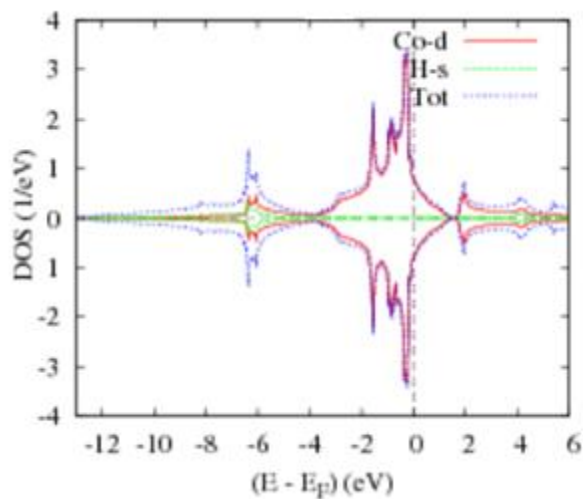


Fig (3-27) Structures électroniques densités d'états (DOS) du  $\text{CoH}_2$  dans la structure fluorite. configuration ferromagnétique.

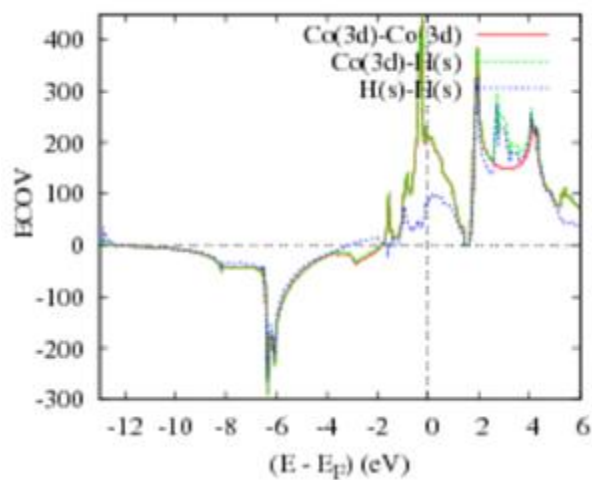


Fig (3-28) Les courbes ECOV, décrivant les liaisons chimiques de  $\text{CoH}_2$  dans la structure fluorite à l'équilibre non magnétique.



Nous examinons la stabilité du dihydruure de cobalt par l'analyse des propriétés de la liaison chimique à l'aide de la fonction « Energie de liaison covalente ». De ces ECOV non magnétiques du dihydruure de cobalt, dans la structure fluorite, tracées dans la figure (3-28) on peut noter les observations suivantes :

- Les liaisons Co-Co et Co-H ont des caractères similaires, qu'on peut diviser en deux parties. En effet, elles sont liantes dans la bande de valence jusqu'à -2ev, signe que ces liaisons sont stabilisatrices dans cette zone. Puis elles deviennent antiliantes à partir de ce niveau d'énergie jusqu'à la bande de conduction. La liaison entre les atomes d'hydrogène a des caractères opposés de part et d'autre du niveau de Fermi, en effet son caractère liant de la bande de valence est compensé par le caractère antiliant de la bande de conduction. L'existence d'un pic antiliant au niveau de fermi est synonyme d'instabilité structurelle et magnétique, ce qui requiert la recherche d'autres structures plus stables.

### III-2-2) Le dihydruure de chrome: CrH<sub>2</sub>

#### a) Energie totale et moment magnétique

Nous avons étudié la variation de l'énergie totale du dihydruure de chrome (CrH<sub>2</sub>) 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(3-6). 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(3-1) à savoir  $a=7.58$  Bohr (la valeur expérimentale 7.30 Bohr).

Les courbes de la Fig(3-29) représentent la variation de l'énergie totale du CrH<sub>2</sub> en fonction du volume de la maille élémentaire, (a) dans la structure pyrite et (b) dans la structure 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.

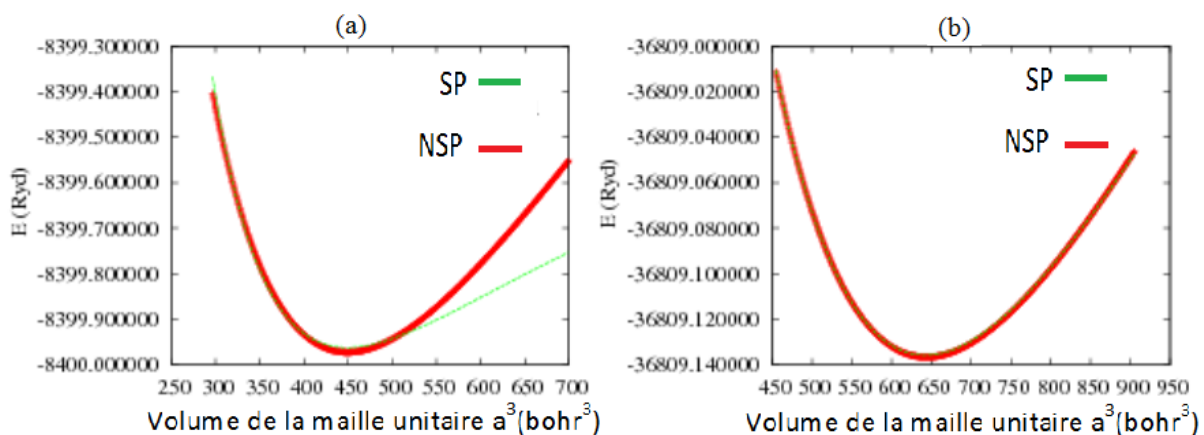


Fig (3-29) variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire du dihydruure de chrome (CrH<sub>2</sub>) dans les structures : (a) pyrite, (b) fluorite.



CrH <sub>2</sub>		Pyrite			Fluorite		
		E <sub>T</sub>	LDA	GGA	E <sub>T</sub>	LDA	GGA
nm	E <sub>T</sub>	-2100.019085	-2104.047366	E <sub>T</sub>	-2100.002548	-2104.024877	
	a	7.65917	7.91000	a	7.61850	7.87009	
	u	0.32000	0.28000	-	-	-	
	mm	0.00	3.746395	mm	0.00	2.474775	
fm	E <sub>T</sub>	-2100.019085	-2104.050056	E <sub>T</sub>	-2100.002429	-2104.040413	
	a	7.65917	7.91000	a	7.61241	8.10030	
	u	0.32000	0.28000	-	-	-	
	mm	0.00	3.746395	mm	0.00	2.474775	

Tab (3-6) propriétés du dihydru de chrome CrH<sub>2</sub> à l'état d'équilibre non magnétique et Ferromagnétique dans les structures : pyrite et fluorite.

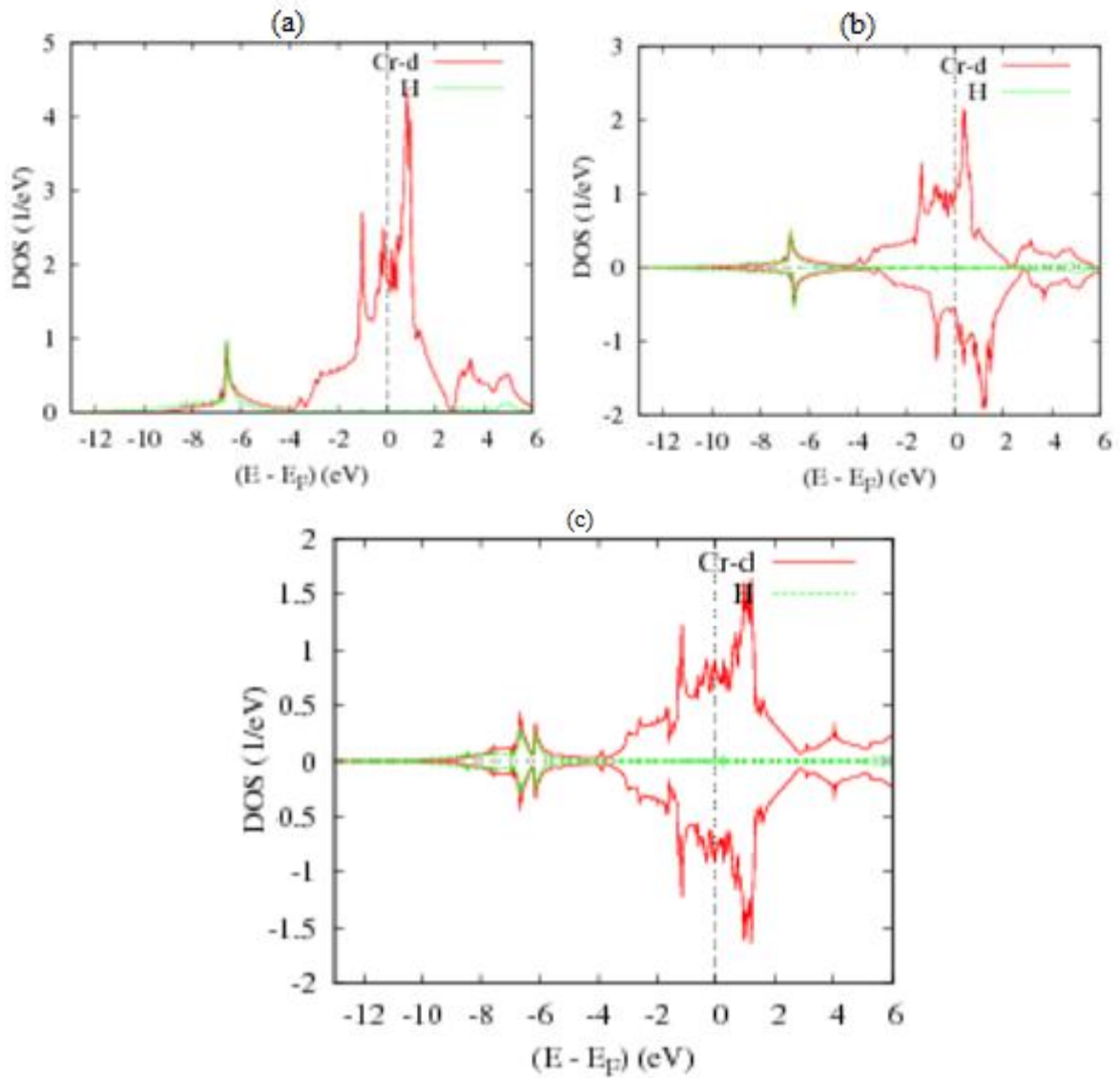
Les résultats de ces calculs, réalisés par les deux approximations, montrent que le dihydru de chrome est plus stable dans la structure pyrite que la structure fluorite. Mais il est utile d'explorer d'autres structure pour localiser la plus stable.

Contrairement aux calculs LDA, qui prédisent que le CrH<sub>2</sub> est non magnétique à l'équilibre, les calculs fait avec l'approximation GGA établissent que ce dihydru 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.

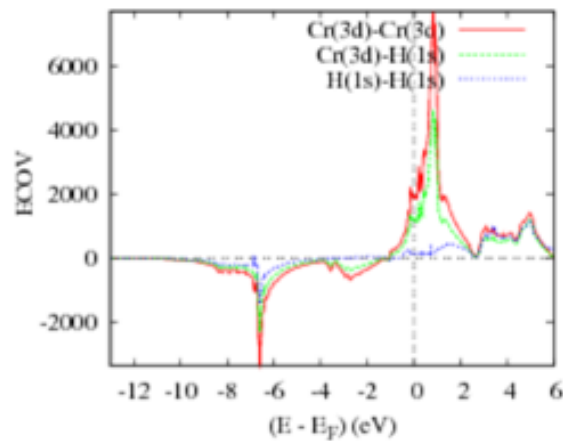
#### b) Structure électronique : densités d'états (DOS) et liaisons chimiques (ECOV)

L'analyse des densités d'états et de liaisons chimiques, permet de discuter les résultats de la stabilité structurale et magnétique du dihydru de chrome. Les figures (3-30) (a) et (b) montrent les densités d'états du CrH<sub>2</sub> dans la structure pyrite, respectivement dans une configuration non magnétique et une configuration ferromagnétique. La première montre que l'état (s) de l'hydrogène est confiné dans le bas de la BV avec une densité assez importante au niveau de -7ev. Les états (d) du chrome couvrent un large domaine énergétique, qui s'étale du bas de la BV jusqu'à la BC, avec plusieurs pics. Les densités des états du chrome sont essentiellement grandes au voisinage du niveau de Fermi, où apparait un pic de densité important. On relève tout de même que ce pic n'est pas confondu avec le niveau de fermi. Mais la plus grande densité est localisée à +1ev (dans la BC). Les figures(3-30, b et c) confirment les résultats des calculs non magnétiques du Tab(3-6), qui indiquent le caractère non magnétique du CrH<sub>2</sub> avec des DOS ( $\uparrow$  et  $\downarrow$ ) parfaitement symétriques dans l'approximation LDA(c). Par contre les calculs réalisés dans la GGA octroient les valeurs de 3.74 et 2.47 respectivement dans les structures pyrite et fluorite, chose qui est confirmée par l'éclatement entre les états de spin( $\uparrow$ ) et ( $\downarrow$ ) [fig(3-30,b)]. En parallèle à cette analyse, nous avons tracé les DOS du CoH<sub>2</sub> dans la structure fluorite (que nous présenterons pas dans ce travail) mais qui présente des similarités avec celles de la pyrite et qui est surtout en accord avec les DOS du CrH<sub>2</sub> établis avec des approches autres que l'ASW. (fig 3-4)

Les courbes des liaisons chimiques de la Fig (3-31) confirment les densités d'états du CrH<sub>2</sub> et montrent le caractère liant des liaisons Cr-Cr et Cr-H dans la BV, ce caractère est très intense au niveau énergétique -7ev où se chevauchent les états des atomes de chrome et de l'hydrogène.



Fig(3-30) densités d'états électroniques du  $\text{CrH}_2$  dans la structure pyrite projetées sur les sites Cr et H. (a) calcul non magnétique. (b) calcul ferromagnétique(GGA). (c) calcul ferromagnétique(LDA)



FiG(3-31) Liaisons chimiques du  $\text{CrH}_2$  dans une configuration non magnétique.

### III-2-3) Le dihydruure de platine: PtH<sub>2</sub>

#### a) Energie totale et moment magnétique

La variation de l'énergie totale du dihydruure de platine en fonction du volume a été tracée dans les structures fluorite et pyrite Fig(3-32). 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 Birch, présentent des allures similaires et possèdent des minimums correspondants aux états d'équilibre, de ces résultats (et de ceux inscrits dans le Tab(3-7)) 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.

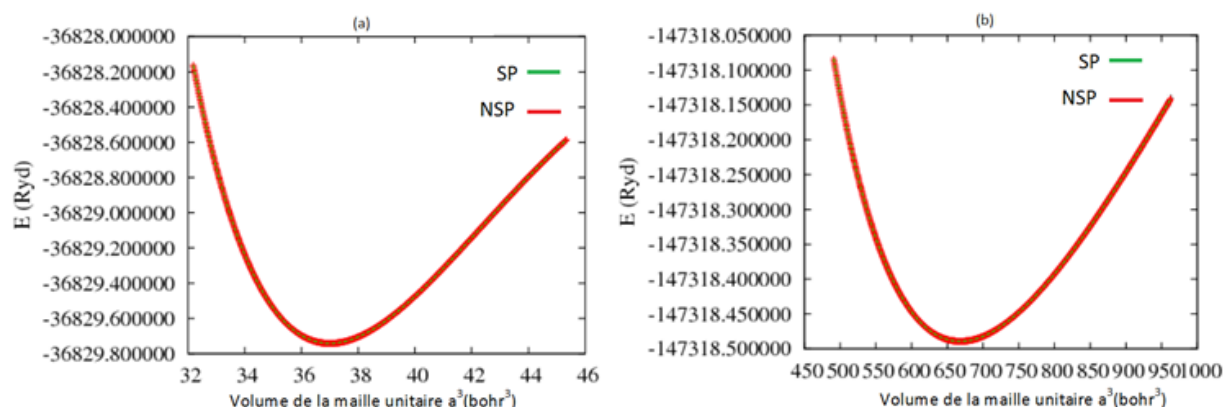


Fig (3-32) variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille unitaire [E<sub>T</sub> =f(v)] de PtH<sub>2</sub> calculs (nsp et sp) (a) Dans la structure fluorite, (b) Dans la structure pyrite.

PtH <sub>2</sub>	nm	Pyrite		Fluorite			
			LDA	GGA		LDA	GGA
		E <sub>T</sub>	-36809.15455	-36829.62349	E <sub>T</sub>	-36809.136563	-36829.604592
	a	8.56700	8.74200	a	8.63440	8.73735	
	u	0.34000	0.34000	-	-	-	
	fm	E <sub>T</sub>	-36809.15455	-36829.62349	E <sub>T</sub>	-36809.135708	-36829.604200
	a	8.56700	8.74200	a	8.62774	8.73451	
	u	0.34000	0.34000	-	-	-	
	mm	0.00	0.00	mm	0.00	0.00	

Tab (3-7) Propriétés du dihydruure de platine PtH<sub>2</sub> à l'équilibre non magnétique et ferromagnétique dans les structures cristallines : pyrite et fluorite.

#### b) Structure électronique

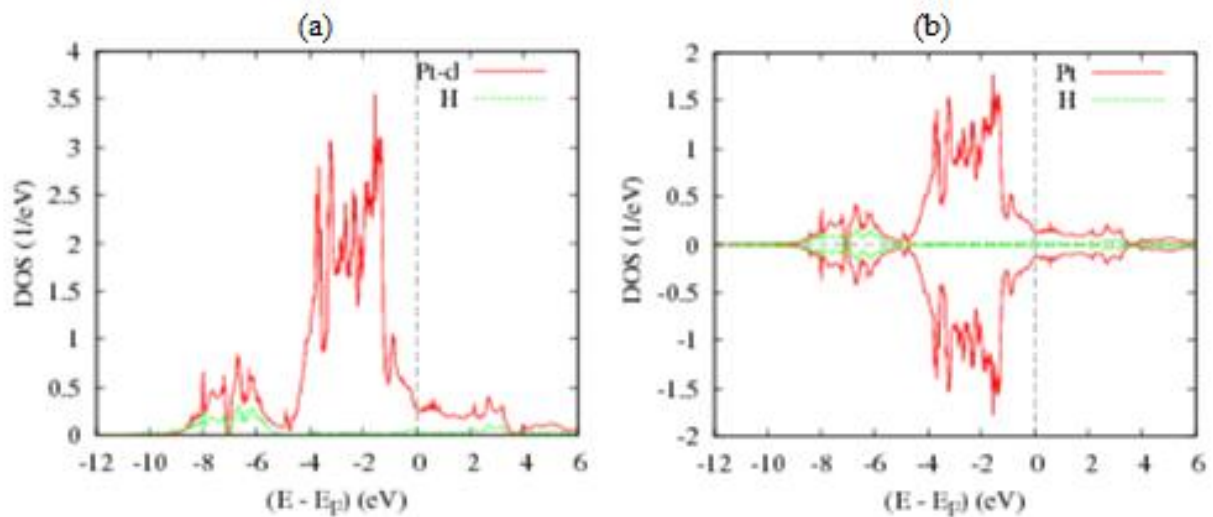
Les densités d'états électroniques du dihydruure de platine PtH<sub>2</sub> dans la structure pyrite sont tracées dans les cas non magnétique et ferromagnétique Fig(3-33) .

Les DOS non magnétiques montrent que l'état s de l'hydrogène se concentre dans la bande de valence [-8.5ev , -5.5ev] et dans la bande de conduction au voisinage de + 3ev mais avec une intensité moindre. Les états d du métal Pt se scindent dans la bande de valence en deux parties : une partie de faible intensité mais qui se mélange avec l'état s de l'hydrogène, ceci nous renseigne sur l'existence d'une liaison entre l'hydrogène et le métal dans ce

domaine énergétique  $[-8.5\text{eV}, -5.5\text{eV}]$  et une autre partie qui s'étend de  $-5\text{eV}$  à  $-1\text{eV}$  de forte intensité et qui exhibe plusieurs pics. Ces états (i.e. les états  $d$  de Pt) se propagent jusqu'à la bande de conduction, mais leurs intensités diminuent progressivement dans le haut de la BC.

La courbe des DOS magnétiques montre une symétrie entre les états de spin ( $\uparrow$ ) et les états de spin ( $\downarrow$ ), par conséquent le dihydru de platine n'est pas magnétique à l'équilibre.

Les propriétés des liaisons chimiques dans le  $\text{PtH}_2$  dans la structure pyrite et fluorite ont été représentées dans la Fig(3-34) respectivement (a) et (b). Les ECOV non magnétiques de cette figure montrent que les liaisons Pt-Pt et Pt-H ont presque la même forme dans tout le domaine de l'énergie, par conséquent leurs caractères sont similaires (les caractères liant et anti-liant de ces liaisons sont localisés dans les mêmes domaines énergétiques). La nature de ces liaisons est partagée en deux parties, dans la première partie qui est la bande d'énergie  $[-9\text{eV}, -3\text{eV}]$  elles sont liantes, participant ainsi à la stabilité du dihydru. Par contre, dans la deuxième partie qui s'étend de  $-3\text{eV}$  dans la BV jusqu'à la bande de conduction, elles deviennent anti liantes tout en possédant un pic au dessous du niveau de Fermi. La liaison H-H présente la même répartition des caractères que les précédentes liaisons chimiques, mais sa densité est plus petite.



Fig(3-33) Structures électroniques: densités d'états (DOS) du  $\text{PtH}_2$ , dans la structure pyrite. (a) calcul non magnétique. (b) calcul ferromagnétique.

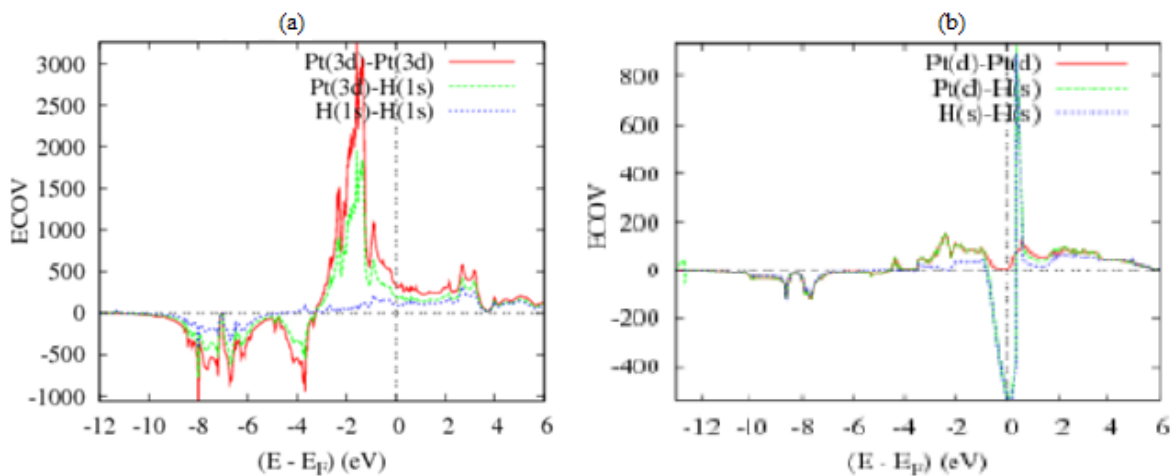


Fig (3-34) Les courbes ECOV, décrivant les liaisons chimiques de  $\text{PtH}_2$  à l'équilibre non magnétique [nm, nsp]. (a) dans la structure pyrite, (b) dans la structure fluorite.

Les figures des ECOV montrent que les liaisons chimiques se concentrent principalement dans la bande de valence. En particulier celles qui ont des caractères liants, sont localisées en dessous du niveau de Fermi.

Les densités des énergies de liaison covalente du PtH<sub>2</sub> dans sa structure de stabilité, i.e. la Pyrite, montre que les liaisons entre ses atomes ont un caractère liant dans le domaine d'énergie [-9, -3] eV dans un ordre croissant des intensités en allant des liaisons H-H vers Pt-H puis Pt-Pt. Hors du domaine cité ces liaisons sont antiliantes.

La comparaison des ECOV des structures pyrite et fluorite, révèle que les densités des caractères liants de la première sont très importantes par rapport à la deuxième, signe que le dihydruure de platine est plus stable dans la structure pyrite. Ce caractère d'instabilité de la structure fluorite est accentué par l'importante intensité du caractère antiliant des ECOV au niveau de Fermi.

La courbe de la fig (3-33,b) des densités d'états partielles dans la configuration ferromagnétique du PtH<sub>2</sub> montrent une totale symétrie des DOS projetées selon les spin ↑ et ↓, confirmant ainsi le caractère non magnétique de ce dihydruure.

## Chapitre 4

---

### 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 monohydrures et 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 :

Les monohydrures sont plus stables dans la structure cfc-NaCl que dans la structure cfc-ZnS. En comparant les énergies des calculs non magnétiques et les énergies des calculs ferromagnétiques on déduit qu'à l'exception du CoH qui est stable à l'état d'équilibre dans la configuration ferromagnétique, les autres monohydrures analysés sont non magnétiques à l'état d'équilibre. En effet, les valeurs calculées des moments magnétiques sont nulles pour tout les monohydrures étudiés sauf pour le monohydrure de cobalt. Les valeurs des énergies des états d'équilibres, dans les structures NaCl et ZnS, obtenues par l'application de l'ASW ont des tendances similaires données connues sur ces monohydrures. Il faut noter que les courbes des données représentent les énergies de formation des hydrures, qui comptent à coté de l'effet chimique stabilisateur de l'hydrure, dû à l'insertion de l'hydrogène dans la structure du métal, d'autres effets d'énergies positives (expansion de la structure du métal et perte de cohésion lors de la formation de l'hydrure).

Parmi les structures considérées pour les dihydrures étudiées, dans les deux structures considérées, nous avons trouvé que le dihydrure de cobalt est stable dans la structure fluorite tandis que les dihydrures de chrome et platine sont stables dans la structure pyrite. D'autre part les dihydrures étudiés ont des moments magnétiques nuls à l'équilibre, par conséquent ils sont non magnétiques à l'équilibre. Nous devons souligner l'exception faite par les calculs de l'approximation GGA qui prévoient que le CrH<sub>2</sub> est ferromagnétique à l'équilibre.

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'hydrure. la comparaison entre les paramètres de maille des métaux de transition étudiés [71], et les paramètres de maille calculés pour les hydrures correspondants, révèle que ces derniers sont plus grands.

Les densités d'états montrent que les états de l'hydrogène et les états du métal de transition sont assez similaires. L'état *s* qui caractérise l'hydrogène se trouve concentré dans une région de basses énergies de la BV (approximativement -8eV en dessous du niveau de Fermi). l'insertion de l'hydrogène dans la maille du métal de transition provoque une croissance de la densité d'états à la surface de Fermi. Les états *d* des métaux de transition

lient des liaisons chimiques liantes et anti liantes avec les états  $s$  de l'hydrogène. Ceci explicite la relation entre les structures électroniques des hydrures et leurs stabilités.

De la comparaison entre les courbes des DOS obtenues pour les différents monohydrures et les dihydrures, on remarquera que la position du niveau Fermi par rapport aux états  $d$  de l'hydrure et particulièrement aux états  $d$  du métal de transition dépend du nombre de charges ( $Z$ ) de ce dernier. En effet plus le nombre  $Z$  est important plus la concentration des états de l'hydrure se rapproche de la bande de valence (BV).

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.

## Références

- [1] W.B leung, N.H March and H.motz, physics letters 56A(6)(1976),pp 425-426
- [2] Wojciech Grochala and peter P. Edwards, Chem. 104(2004),pp. 1283-1315
- [3] Weast, R. C., Handbook of Chemistry and Physics, 57th ed., CRC Press (1976)
- [4] Thomas Klassen *et al.* nanocrystalline Mg-based Hydrides
- [5] Weast RC, Astle MJ, Beyer WH. CRC handbook of chemistry and physics. 64th ed., Boca Raton, FL: CRC Press; 1983.
- [6] Trudeau ML. Advanced materials for energy storage. MRS Bull 1999;24:23–6.
- [7] Ponniah Vajeeston Théoretical Modeling Of Hydrides
- [8] A.J. Maeland. *Recent Advances in Hydride Chemistry*. (North-Holland, Amsterdam,2001)
- [9] JJ Reilly, G.D Sandroock, Scientific American, 242(1980)5118
- [10] Billur Sakintuna journal of hydrogen energy 32(2007) 1121-1140
- [11] Review feature Hydrogène storage by Andreas züttel
- [12] S. J. Clark, S. J. *et al.* Z. Kristallogr. **220**, 567–570 (2005)
- [13] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892–7895 (1990).
- [14] K. Yvon and P. Fischer. *Hydrogen in Intermetallic compounds, Topics in Applied Physics*, Edited by L. Schlapbach. Springer, Berlin, p.87 (1988)
- [15] T-Palasyuk *et al.* *Journal of Alloys and Compounds* 375 (2004) 62–66
- [16] Wikipédia, l'encyclopédie libre
- [17] M.dornheim R.Bormann *et al.* Hydrogen Storage Materials
- [18] J.H.N Yvon et Fischer, *crystal and magnetic structures of ternary metal hydrids*
- [19] J.H.N Van vucht, A kuijpers et H.C.A M Bruning, Phillips Res, Rep. 25(1970)133
- [20] First-principles study of the stability and electronic structure of metal hydrides H .Smithson *et al.* Phys.Rewiew pr b-66- 144107(2002)
- [21] B.Bagdanovic, M.Schwickardi, J,Alloys comp 253(1997)1
- [22] I. Jacob, J.M. Bloch, D. Shattiel, and D. Davidov. *Solid State Commun.*, **35**:155, (1980).
- [23] R. Griessen and T. Riesterer. *Hydrogen in Intermetallic compounds I*. (Springer, Berlin, 1988).
- [24] D.G. Westlake. *J. Less Common Metals*, **75**:177, (1980).
- [25] C.B. Magee, J. Leu, and C.E. Lundin. *J. Less Common Metals*, **75**:177, (1980).
- [26] J.A. Goedkoop and A.F. Andresen, Acta Crystallogr. **7**, 672~1954!.
- [27] E. Wiberg, W. Henle, and R. Bauer, Chem. Ber. **85**, 593 ~1951!
- [28] J.Charbonnier *et al.* journ of alloys and compounds 383(2004)205-208.
- [29] D.A. Papconstantopoulos and A.C. Switendick, J. Less-Common Met. **103**, 317 ~1984.
- [30] A.R Miedema, J Less-common Met.32,117'1973)
- [31] Z.A. Schlapbach, Nature (london) 414, 353 (2001).
- [32] O.A. Guther , J.Alloys compd. 295, 889 (1999).
- [33] J.P. Bastide, B. Bonnetot, J.M. Letoffè, and P.Claudy, Mater. Res. Bull. 15, 1215 (1980).
- [34] J.A. Goedkoop and A.F. Aandresen, Acta Crystallogr. 7, 672 (1954).
- [35] G.Libowitz, j. Nucl. Mater. 2, 1-22(196
- [36] Hystory – Hydrogène storage in hydrides for safe energy systemes
- [37] 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.
- [38] Masuo Okada *et al.* High Pressure Synthesis of new hydrides with high Hydrogen Content.
- [39] Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Robert G.Parr and Wettao Yang.
- [40] These doctorat A.Houari, Université de Bejaia, 2008
- [41] These magistère F.Chiter, Université de Bejaia, 2011



- [42] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **41**, 7892 (1990).
- [43] J.C. Slater. *Phys. Scr.*, **51**:846, (1937).
- [44] J.C. Slater. *Advances in Quantum Chemistry*, **1**:35, (1964).
- [45] P.E. Blöchl. *Phys. Rev. B*, **50**:17953, (1994).
- [46] R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 846.
- [47] R. Dronskowski et P. E. Blochl, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 8617.
- [48] R Dronskowski, P.E Blöchl, *J. Phys. Chem.*, **97**.8617(1993).
- [49] N. Börnsen, G. Bester, B. Meyer, M. Fähnle, *J. Alloys, Comp.*, **1**, 308 (2000).
- [50] J. Korringa, *Physica*, **13**, 392 (1947).
- [51] J.C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids - Vol 2* Mc Graw Hill-New York (1965).
- [52] J.C. Slater, *Phys. Rev.*, **81**, 385 (1951).
- [53] C. Herring *Phys. Rev.*, **57**, 1169 (1940).  
J. C. Phillips, L. Kleinman *Phys. Rev.*, **116**, 287 (1959).
- [54] O.K. Andersen, *In The Electronic structure of complex Systems*, Eds Plenum, New York (1984) 11-16.
- [55] A.R Williams, J. Kübler, and C.D. Gelatt, Jr., *Phys. Rev. B* **19**, 6094 (1979)
- [56] C.D. Gelatt, Jr., H. Ehrenreich, and R. E. Watson, *Phys. Rev. B* **15**, 1613 (1977)
- [57] L. Hodges, R. E. Watson, H. Ehrenreich, *Phys. Rev. B* **5**, 3953 (1972)
- [58] R.E Watson, H. Ehrenreich, and L. Hodges, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 829 (1970)
- [59] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975)
- [60] Volker Eyert *The Augmented Spherical Wave Method An Extended User Guide Ver 2.6*
- [61] *Metal Hydrides*, edited by W. M. Mueller, J. P. Blackledge, and G. G. Libowitz, Academic Press, New York, 1968!
- [62] F. R. de Boer, R. Boom, W. C. M. Matten, A. R. Miedema, and A. K. Niessen, in *Cohesion in Metals: Transition Metal Alloys*, edited by F. R. de Boer and D. G. Pettifor, North-Holland, Amsterdam, 1988!, Vol. 1.
- [63] E.G. Ponyatovsky, V.E. Antonov, I.T. Belash, in: A.M. Prokhorov A.S. Prokhorov (Eds.), *Problems in Solid-State Physics*, Mir, Moscow, 1984, p. 109.
- [64] V.E. Antonov, I.T. Belash, V. Yu. Malyshev, E.G. Ponyatovskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **272** (1983) 1147, in Russian. c F.E. Wagner
- [65] Atomic ordering in the hcp cobalt hydrides and deuterides  
V.K. Fedotova, V.E. Antonova, T.E. Antonovaa, E.L. Bokhenkova, B. Dornerb, G. Grossec\*, F.E. Wagner *Journal of Alloys and Compounds* **291** (1999) 1-7
- [66] *Journal of Alloys and Compounds* **430** (2007) 22–28 Crystal structure and lattice dynamics of chromium hydrides  
V.E. Antonov a\*, A.I. Beskrovnyy b, V.K. Fedotov a, A.S. Ivanov c, S.S., Khasanov a A.I. Kolesnikov d, M.K. Sakharov a, I.L. Sashin b, M. Tkacz e
- [67] J. Poźniak-Fabrowska, B. Nowak, M. Tkacz, *J. Alloys Compd.* **322** (2001) 82
- [68] Duck Young Kim<sup>1</sup>, Ralph H. Scheicher<sup>2</sup>, Chris J. Pickard<sup>3</sup>, R. J. Needs<sup>1,\*</sup> and R. Ahuja<sup>2,4,†</sup>  
Predicted formation of superconducting platinum-hydride crystals under pressure in the presence of molecular hydrogen
- [69] Birch, *J. Geophys. Res.*, **83**, 1257 (1978).
- [70] *Chemical Physics* **345** (2008) 95–102  
Hydrogen and dihydrogen bonding of transition metal hydrides  
Heiko Jacobsen\*  
KemKom, Libellenweg 2, 25917 Leck, Nordfriesland, Germany
- [71] 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 hydrides suscitent un intérêt considérable en raison de l'importance des applications technologiques de ces composés. Sans doute les hydrides 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 hydrides de métaux de transition. Dans laquelle nous avons appliqué la méthode de l'onde sphérique augmentée (ASW), basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

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'hydride. Ces analyses mènent à la compréhension et la prédiction de la structure cristalline de stabilité de l'hydride.

Les résultats obtenus rejoignent ceux des données trouvées dans la littérature. Néanmoins l'étude des hydrides couvre une large gamme de composés et d'alliages susceptibles de répondre aux caractéristiques souhaitées.

## 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, in which we have applied the augmented spherical wave (ASW), based on density functional theory (DFT).

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.

## ملخص

التأثيرات بين المعادن الانتقالية والعناصر الأخرى لتشكيل مختلف المركبات الأوكسجينية ، الكربونية ، الازوتية و الهيدروجينية تستقطب أهمية كبيرة نظرا لتطبيقاتها التكنولوجية . ولا شك ان المركبات الهيدروجينية باعتبار توظيفها في توليد الطاقة ستكون قلب اهتمامات الابحاث المستقبلية . هذا العمل يقدم دراسة لخصائص هيدروجينيات المعادن الانتقالية ، حيث طبقنا فيه طريقة برنامج ASW في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) .

هذه الطريقة تسمح من جهة بتحديد الخصائص الطاقوية والبنوية والمغناطيسية ، ومن جهة اخرى تؤدي بالتدقيق الى وصف البنية الالكترونية وطبيعة الروابط الكيميائية الموجودة في حالة التوازن لهيدروجينات هذه المعادن . التحليلات السابقة تؤدي الى الفهم والتنبؤ بالبنية البلورية المحتملة لاستقرار هذه المركبات المدروسة . النتائج التي حصلنا عليها تتطابق مع تلك المعروفة سابقا عن هذه المركبات .

إلا أن دراسة هيدروجينيات المعادن تغطي مجالا اوسع من المركبات و الخلائط القادرة على اكتساب الخصائص المرجوة ، من حيث تخزين الهيدروجين ، درجة حرارة وضغط استعمالها .