

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
Et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun – TIARET



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

Mémoire

Pour obtenir le diplôme de

Master II

Filière : Physique

Spécialité : Nano physique

Etudiant Mr:

Talah Abdelkader Abdelhafidh Haitham

Thème :

***Contribution à l'étude théorique des propriétés
physiques des hydrures XH_2 (X=Mg et Sr) destiné au
stockage d'hydrogène***

Soutenu le : 22/06/2023

Devant le jury

M ^r MAHI Khaled	Grade MCA	Président
M ^r LARABI Abdelkarim	Grade MCB	Examineur
M ^r BENABDELLAH Ghlamallah	Grade MCB	Encadreur

Année Universitaire 2022/2023

Remerciement

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

Je souhaiterais dans un premier temps exprimer mes remerciements les plus profonds envers mon Directeur de mémoire, Dr. BENABDELLAH Ghlamallah,

pour ses conseils avisés tant sur le traitement de mon sujet de mémoire que pour son soutien moral. J'ai apprécié la rigueur de son encadrement ainsi que les longs moments passés à corriger ce manuscrit de mémoire. Je le remercie pour ces qualités humaines ainsi que ses compétences scientifiques et informatiques qui m'ont été très précieuses.

Merci pour votre disponibilité permanente et votre soutien durant cette année. Je souhaite exprimer mes meilleurs vœux pour lui et toute sa famille.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur MAHI Khaled, Professeur à l'université Ibn Khaldoun, d'avoir accepté de présider le Jury de ce mémoire. Merci à Monsieur LARABI Abdelkarim, Professeur à l'Université Ibn Khaldoun qui a été déjà mon professeur depuis la 1^{ère} année, je le remercie d'avoir accepté de juger et d'examiner ce travail.

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mes parents qui ont toujours été là pour moi.

A mon frère et mes sœurs.

A toute la famille Talah et Chamou.

A mes collègues et tous mes amis.

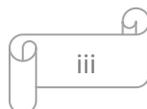
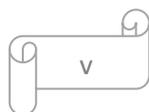


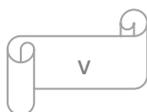
TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I : Hydrures	5
I.1 Introduction	5
I.2 Hydrures	5
I.2.1 Types des hydrures	5
I.3 Métaux alcalino-terreux (ou alcalinoterreux)	7
I.3.1 Structure cristalline de MgH_2 :	8
I.3.2 Structure cristalline de SrH_2	9
I.3.3 Importance des hydrures	10
I.4 Stockage d'hydrogène	11
CHAPITRE II Méthode de Calcul	13
II.1 Introduction	13
II.2 Equation de Schrödinger d'un solide cristallin	13
II.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer :	14
II.2.2 Approximation de Hartee :	15
II.2.3 Approximation de Hartee-Fock :	16
II.3 Théorie de fonctionnelle de densité (DFT).....	17
II.3.1 Premier théorème :	17
II.3.2 Deuxième théorème	18
II.3.3 Les équations de Kohn -Sham :	18
II.3.4 Résolution des équations de Kohn-Sham.....	20
II.3.5 Potentiel d'échange et de corrélation	22
II.4 Pseudo potentiel et la méthode des ondes planes	24
II.5 Le code Quantum ESPRESSO :	26
CHAPITRE III Résultats et discussions	28
III.1 Introduction	28
III.2 Détails de calcul	28
III.3 Résultats et discussion.....	30
III.3.1 Propriété structurale.....	30
III.3.2 Propriétés élastiques et stabilité mécaniques	33
III.3.3 Propriétés électroniques.....	35
III.3.4 Adsorption d'hydrogène par la surface d'hydruure XH_2	39
III.4 Conclusion.....	42



LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Métaux alcalino-terreux.....	8
Figure I.2 : Structure rutile de MgH_2	9
Figure I.3 : Structure cristalline de SrH_2	10
Figure II.1 : Représentation schématique de la densité électronique.....	17
Figure II.2 : Résolution des équations de Kohn et Sham : cycle auto-cohérent [27].....	22
Figure II.3 Schéma de pseudo potentiel et pseudo onde (PP-PW).	25
Figure III.1 : Variation de l'énergie total en fonction de E_{cutwfc} et K-points (Kx) de composés MgH_2 et SrH_2	29
Figure III.2 : Structure Cristalline de XH_2 ($X=Mg, Sr$), (a) : structure cubique (Fm-3m, 225) (b) : structure tétragonale ($P4_2/mmm, 136$), (c) structure hexagonale ($P6_3/mmc, 194$),	30
Figure III.3 : Variation de l'énergie totale en fonction de volume de la maille élémentaire cubique, tétragonale et hexagonale (a) composé MgH_2 (b) SrH_2	31
Figure III.4 : Structure de bandes de MgH_2 dans la structure Tétragonale.....	35
Figure III.5 : Structure de bandes de SrH_2 dans la structure Hexagonale.....	36
Figure III.6 : Densité d'état totale et partielle en fonction de l'énergie de MgH_2 dans la structure tétragonale	37
Figure III.7 : Densité d'état totale et partielle en fonction de l'énergie de SrH_2 dans la structure Hexagonale.	38
Figure III.8 Plaque (<i>slab</i>) avec deux couches de MgH_2 et SrH_2 (une <i>super-cell</i> de $1 \times 1 \times 2$ suivant le plan 110 pour MgH_2 (structure tetragonale) et le plan 001 pour SrH_2 (structure hexagonale)).	40
Figure III.9 Plaque (<i>slab</i>) avec deux couches de MgH_2 et SrH_2 (une <i>super-cell</i> de $4 \times 4 \times 1$, vue compacte suivant le plan 110 pour MgH_2 (structure tetragonale) et le plan 001 pour SrH_2 (structure hexagonale)).	41



LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1: Paramètres de maille pour MgH ₂	9
Tableau III-1 : Paramètre du réseau a en (Å) et c/a , le module de compressibilité B en (GPa) pour les composés (MgH ₂ et SrH ₂) dans les phases cubique, tétragonale et hexagonale.	32
Tableau III-2 : Coefficients élastiques C_{ij} de MgH ₂ et SrH ₂	34
Tableau III-3 : Coefficients mécaniques de MgH ₂ et SrH ₂	34
Tableau III-4: Energie d'adsorption de l'hydrogène par la surface de 110-MgH ₂ et 001-SrH ₂	40

NOMENCLATURE

ρ	Résistivité des semi-conducteurs	$[\Omega cm]$
a	Distance interatomique	$[m]$
N	Nombre d'atomes	
k	Vecteur d'onde	$[\mu m]$
α et β	Coefficients de Varshini sont définis par l'ajustement (fittage).	
Π_{AB}	Coefficient de Peltier du matériau	
S_{AB}	Coefficient de Seebeck	
Q	Flux	$[w]$
τ	Coefficient de Thomson	
T	Température	$[k]$
H	L'opérateur de l'Hamiltonien	
Ψ	La fonction d'onde	
E	L'énergie de l'état fondamental	

TABLE DES ABRIVIATIONS

DRX	Diffraction des rayons X	X-ray diffractions
zb	Zinc blende	Zinc blende
E_g	Energie de gap	Gap energie
DFT	Théorie fonctionnelle de la densité	Functional theory of density
LDA	Approximation de densité locale	Local density approximation
GGA	Approximation de gradient généralisée	Generalized gradient approximation

**INTRODUCTION
GENERALE**

INTRODUCTION GENERALE

Les problèmes environnementaux et économiques, engendrés par l'usage des produits pétroliers et la pénurie de ces énergies fossiles ont conduit à rechercher d'autres sources d'énergie abondantes et respectueuses de l'environnement. Nombre de ces sources sont intermittentes et nécessitent de prévoir des solutions de stockage. L'hydrogène apparaît comme un bon candidat pour remplir cette fonction. Le dihydrogène, forme moléculaire de cet élément, gazeux dans les conditions normales de température et de pression, présente un pouvoir calorifique supérieur de 120 MJ/kg, soit 2,5 fois celui de l'essence. La filière « hydrogène » s'appuie sur 3 piliers : la production, le stockage/distribution et l'utilisation.

L'hydrogène est l'atome le plus léger, dans les conditions normales, dont la masse volumique est de 0,09 kg/m³[1]. Il peut être liquéfié (70 g/L) à -253,8 °C, cette température est difficile à obtenir, ou être comprimé par les techniques modernes jusqu'à 700 bars, la pression à laquelle la masse volumique devient 42 kg/m³. Cette méthode présente des préoccupations importantes en termes de sécurité lorsqu'il s'agit de concevoir des réservoirs conformément à des normes précises. Alors, le stockage solide d'hydrogène par voie chimique dans les alliages métalliques est particulièrement approprié pour certaines applications.

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

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

Les hydrures métalliques permettent de libérer l'hydrogène en état très pur en retenant les impuretés présentes dans l'hydrogène, qui sont susceptibles de dégrader la membrane des piles à combustible. De plus, ils offrent une solution sûre pour le stockage puisque, d'une part ils absorbent et libèrent l'hydrogène à des pressions modérées de l'ordre de 1 MPa, et d'autre part la réaction endothermique de libération d'hydrogène est auto-limitante : en cas de fuite d'hydrogène dans un réservoir d'hydrure métallique, la température du matériau en désorption va s'abaisser rapidement jusqu'à rejoindre les conditions d'équilibre réactionnel. A l'équilibre, la réaction s'arrête et l'hydrogène n'est plus libéré par le matériau [2].

La simulation numérique est devenue aujourd'hui un enjeu stratégique en termes de recherche scientifique, sans besoin expérimentale à priori des systèmes étudiés. Il devient possible aujourd'hui de caractériser avec une grande précision les propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes et ceci en appliquant des méthodes basées sur les lois fondamentales de la mécanique quantique, en particulier les méthodes *ab initio*, employant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, *Density Functional Theory*) développée par Hohenberg-Kohn [3] et Kohn-Sham [4]. Ces méthodes sont adaptées aux différents types de problèmes rencontrés et permettent d'explorer et de modéliser avec précisions plusieurs propriétés physico-chimiques de la matière [5].

Le présent travail est consacré à l'étude des propriétés structurales, et électroniques des hydrures métalliques MgH_2 et SrH_2 en utilisant la méthode de premier principe implémenté dans le code *Quantum Espresso* [6] qui basée sur la méthode des ondes planes (PW) dans le cadre de la DFT.

Ce manuscrit est structuré en trois chapitres :

- Le premier chapitre présente une recherche bibliographique sur les hydrures métalliques.
- Le deuxième chapitre, nous présentons la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les différentes approximations utilisées dans cette théorie, et la méthode de calcul
- Le troisième chapitre, nous exposons les résultats obtenus des propriétés physiques des hydrures métallique MgH_2 et SrH_2

Finalement, notre travail est achevé par une conclusion.

CHAPITRE I :

Recherche bibliographies

CHAPITRE I : Recherche bibliographies sur les Hydrures

I.1 Introduction

Les métaux alcalino-terreux, tels que le magnésium, le calcium et le baryum, sont des candidats prometteurs pour le stockage d'hydrogène en raison de leur capacité à former des hydrures métalliques stables qui peuvent stocker de grandes quantités d'hydrogène. Ces hydrures métalliques peuvent être produits à partir de la réaction des métaux alcalino-terreux avec de l'hydrogène sous une température et une pression contrôlée.

Le magnésium est particulièrement attrayant pour le stockage d'hydrogène car il est abondant, peu coûteux et a une densité d'énergie élevée. Ce qui signifie qu'il peut stocker une grande quantité d'hydrogène par une faible unité de volume. De plus, le magnésium peut être recyclé et réutilisé encours fois, ce qui en fait une option durable pour le stockage d'hydrogène.

Cependant, le stockage d'hydrogène sous forme d'hydrures métalliques comporte également des défis. La réaction du magnésium avec l'hydrogène nécessite des températures élevées et une pression élevée pour produire des hydrures métalliques, ce qui peut rendre le processus énergivore. De plus, la production d'hydrures métalliques peut être lente et nécessite un traitement thermique pour libérer l'hydrogène stocké, ce qui peut entraîner des pertes d'énergie.

Malgré ces défis, les hydrures métalliques restent une technologie prometteuse pour le stockage d'hydrogène et continuent d'être étudiés et développés. Avec des améliorations continues dans la production et l'utilisation des hydrures métalliques, il est possible que le magnésium et d'autres métaux alcalino-terreux puissent jouer un rôle important dans le stockage et l'utilisation future de l'hydrogène comme source d'énergie durable.

I.2 Hydrures

I.2.1 Types des hydrures

Les hydrures sont des composés chimiques formés par la combinaison d'hydrogène avec un autre élément. Il existe plusieurs types d'hydrures en fonction de la nature de l'élément avec lequel l'hydrogène se combine et de la nature de la liaison entre les atomes.

- **Hydrures ioniques** : Les hydrures ioniques sont des composés formés par la combinaison d'hydrogène avec des métaux très électropositifs tels que le sodium, le potassium ou le calcium. Dans ces hydrures, l'hydrogène est sous forme d'ion hydride (H^-), qui se lie à l'ion métallique pour former un sel ionique. Les hydrures ioniques sont généralement solides à température ambiante et sont souvent utilisés comme réactifs chimiques.
- **Hydrures covalents** : Les hydrures covalents sont des composés formés par la combinaison d'hydrogène avec des éléments non métalliques tels que le carbone, l'azote, l'oxygène ou le soufre. Dans ces hydrures, l'hydrogène se lie à l'élément non métallique par une liaison covalente, partageant des électrons pour former une molécule. Les hydrures covalents peuvent être des gaz, des liquides ou des solides, selon leur structure moléculaire.
- **Hydrures métalliques** : Les hydrures métalliques sont des composés formés par la combinaison d'hydrogène avec des métaux de transition tels que le titane, le zirconium ou le vanadium. Dans ces hydrures, l'hydrogène se lie au métal par une liaison métallique, qui implique un partage de plusieurs électrons entre les atomes. Les hydrures métalliques sont souvent des solides à température ambiante et peuvent avoir des propriétés intéressantes telles que la conductivité électrique élevée ou l'adsorption d'hydrogène.
- **Les hydrures moléculaires** : ce sont des composés formés par la liaison de plusieurs molécules d'hydrogène entre elles, tels que le H_2S ou le NH_3 . Ils sont souvent utilisés dans les réactions chimiques et les processus de production d'énergie.

I.3 Métaux alcalino-terreux (ou alcalinoterreux)

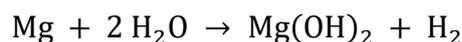
Les métaux alcalino-terreux sont les six éléments chimiques du deuxième groupe du tableau périodique : béryllium ${}_4Be$, magnésium ${}_{12}Mg$, calcium ${}_{20}Ca$, strontium ${}_{38}Sr$, baryum ${}_{56}Ba$ et radium ${}_{88}Ra$. Leurs propriétés sont très semblables : ils sont blanc argenté, brillants, et chimiquement assez réactifs à température et pression ambiantes. Leur configuration électronique contient une sous-couche s saturée avec deux électrons, qu'ils perdent facilement pour former un cation divalent (état d'oxydation +2).

Leur nom provient du terme « métaux de terre » utilisé en alchimie et décrivant les métaux qui résistent au feu, les oxydes de métaux alcalino-terreux demeurant solides à température élevée.

Les métaux alcalino-terreux sont caractérisés par un éclat argenté, une masse volumique peu élevée, une température de fusion à peine supérieure à celles des métaux pauvres (et une température d'ébullition inférieure à certains d'entre eux), une grande malléabilité, ainsi qu'une certaine réactivité avec les halogènes, conduisant à des sels ioniques à l'exception du chlorure de béryllium $BeCl_2$ qui est covalent, ainsi qu'avec l'eau (hormis le béryllium), moins facilement cependant qu'avec les métaux alcalins, pour former des hydroxydes fortement basiques. La réactivité de ces éléments croît avec leur numéro atomique.

Le béryllium et le magnésium sont plutôt gris car ils se recouvrent d'une pellicule d'oxyde BeO et MgO protectrice passivante, tandis que le calcium, le strontium, le baryum et le radium sont plus brillants et plus mous. La surface de ces métaux se ternit rapidement à l'air libre.

Par exemple, alors que le sodium et le potassium réagissent avec l'eau à température ambiante, le calcium ne réagit qu'avec l'eau chaude, et le magnésium seulement avec la vapeur d'eau :



Le béryllium fait exception à ces comportements : il ne réagit pas avec l'eau liquide ni avec la vapeur d'eau, et ses halogénures sont covalents. Ainsi, le fluorure de béryllium BeF_2 , a priori le plus ionique des halogénures de béryllium, est essentiellement covalent, avec une température de fusion d'à peine $553,85\text{ }^\circ C$ et une faible conductivité électrique à l'état liquide.

Les ions M^{2+} issus des alcalino-terreux Ca , Sr et Ba peuvent être caractérisés de manière qualitative par un test de flamme : Lorsqu'on traite un sel d'un alcalino-terreux avec de l'acide chlorhydrique concentré (ce qui donne un chlorure métallique volatil), et qu'on le chauffe fortement dans la flamme non éclairante d'un bec Bunsen, on observe une couleur de flamme caractéristique. Cette flamme est rouge orangé pour Ca (mais vert pâle à travers du verre bleu), pourpre pour Sr (mais violette à travers du verre bleu), et vert pomme pour Ba

alcalins

alcalino-terreux

métaux de transition

métaux pauvres

lanthanides

actinides

	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B	VIII B	VIII B	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1																		
2	Li	Be											Al					
3	Na	Mg											Ga					
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn						
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn				
6	Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi			
7	Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh		
				La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
				Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Figure I.1 : Les métaux alcalino-terreux

I.3.1 Structure cristalline de MgH_2 :

La forme à température ambiante $\alpha - MgH_2$ a une structure rutile [7] (figure I.2) . Il existe au moins quatre formes à haute pression : $\gamma - MgH_2$ avec structure $\alpha - PbO_2$, [8] De plus, un MgH non stœchiométrique ($2-\delta$) a été caractérisé, mais il semble n'exister que pour de très petites particules [9] tandis que le MgH_2 massif est essentiellement stœchiométrique dans la mesure où il ne permet qu'une faible concentration de lacunes d'hydrogène [10].

La liaison sous forme rutile est parfois décrite comme étant de nature partiellement covalente plutôt que purement ionique [11] ; la détermination de la densité de charge par diffraction des rayons X synchrotron indique que l'atome de magnésium est entièrement ionisé et de forme sphérique et que l'ion hydrure est allongé. Les formes moléculaires possible des molécules d'hydrure de magnésium sont MgH , MgH_2 , Mg_2H , Mg_2H_2 ,

Mg_2H_3 et Mg_2H_4 . La molécule Mg_2H_4 a une structure pontée analogue à l'hydruure d'aluminium dimère, Al_2H_6 . [12]

Hydrures	Structure	Groupe d'espace	Paramètre de maille (a)		Positions des atomes	
			Travail théorique	Travail expérimentale	Travail théorique	Travail expérimentale
MgH_2	Tétraogonale	$P4_2/mnm$ N° 136	$a = 4.498^c$ $c = 3.004^c$	$a = 4.501^d$ $c = 3.01^d$	Mg(2a) : 0.0, 0.0, 0.0 ^c H(4f): 0.3044, 0.3044, 0.0 ^c	Mg(2a) : 0.0, 0.0, 0.0 ^b H(4f): 0.304, 0.304, 0.0 ^b
^d Réf. ([13]) ^b Réf [14] ^c Réf([15])						

Tableau I-1: Paramètres de maille pour MgH_2

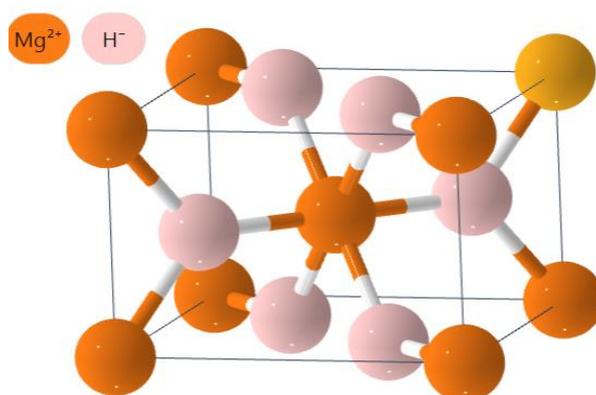


Figure I.2 : Structure rutile de MgH_2

I.3.2 Structure cristalline de SrH_2

Le SrH_2 , ou hydruure de strontium, est un composé chimique cristallin qui est un hydruure métallique. La structure cristalline possible de SrH_2 est de type fluorure de calcium (CaF_2) et appartient à la famille des structures cubiques à faces centrées (CFC).

Dans la structure cristalline de SrH_2 , les atomes de strontium (Sr) occupent les sites de la maille cubique à faces centrées, tandis que les atomes d'hydrogène (H) occupent les sites tétraédriques entre les atomes de strontium. Chaque atome d'hydrogène est entouré de quatre atomes de strontium, tandis que chaque atome de strontium est entouré de huit atomes

d'hydrogène. La structure cristalline de SrH_2 est relativement stable et peut stocker de grandes quantités d'hydrogène. En raison de ses propriétés de stockage d'hydrogène, le SrH_2 est un matériau d'intérêt pour les applications de stockage d'hydrogène, telles que les piles à combustible et les véhicules à hydrogène. Des recherches supplémentaires sont nécessaires pour améliorer les propriétés de stockage d'hydrogène du SrH_2 pour les rendre plus efficaces et durables à grande échelle.

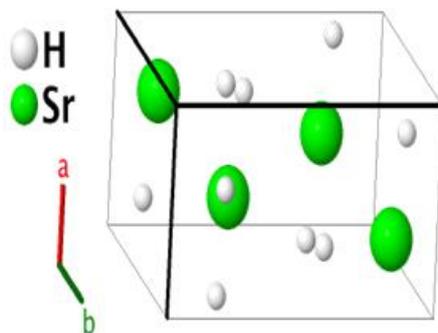


Figure I.3 : Structure cristalline de SrH_2

I.3.3 Importance des hydrures

Les hydrures jouent un rôle important dans le stockage d'hydrogène car ils peuvent stocker l'hydrogène de manière efficace et sûre sous forme solide à des pressions et températures ambiantes. Les hydrures métalliques sont particulièrement utiles pour le stockage d'hydrogène car ils peuvent adsorber de grandes quantités d'hydrogène en formant des composés stables. Ces hydrures métalliques peuvent être utilisés dans les piles à combustible, les véhicules à hydrogène, les systèmes de stockage d'énergie renouvelable et d'autres applications liées à l'hydrogène.

Les hydrures covalents sont également étudiés pour leur potentiel en tant que matériaux de stockage d'hydrogène. Bien qu'ils stockent généralement moins d'hydrogène que les hydrures métalliques, ils peuvent être plus stables et plus faciles à produire. En général, les hydrures sont intéressants pour le stockage d'hydrogène car ils permettent de stocker l'hydrogène sous forme solide, ce qui facilite le transport et le stockage de l'hydrogène. De plus, les hydrures sont relativement sûrs car ils ne sont pas inflammables ou explosifs comme l'hydrogène gazeux.

Cependant, des recherches supplémentaires sont nécessaires pour améliorer la performance et la durabilité des hydrures pour le stockage d'hydrogène à grande échelle.

I.4 Stockage d'hydrogène

Le stockage d'hydrogène est une technologie prometteuse pour le stockage d'énergie car l'hydrogène est un vecteur énergétique polyvalent, propre et renouvelable. L'hydrogène peut être produit à partir de diverses sources d'énergie renouvelable telles que l'énergie solaire, éolienne ou hydraulique, et stocké pour une utilisation ultérieure.

L'hydrogène peut être stocké sous forme gazeuse comprimée ou liquéfiée, mais ces méthodes nécessitent des conditions de stockage spéciales, telles que des réservoirs haute pression ou des réservoirs cryogéniques. Le stockage d'hydrogène sous forme d'hydrures métalliques est une alternative plus sûre et plus efficace pour le stockage à long terme d'hydrogène. Les hydrures métalliques peuvent stocker de grandes quantités d'hydrogène à des pressions et températures ambiantes, et peuvent être utilisés pour alimenter les piles à combustible ou les moteurs à combustion interne.

Le stockage d'hydrogène peut être utilisé pour de nombreuses applications, telles que le transport, la production d'électricité, le chauffage et la climatisation des bâtiments, et d'autres utilisations industrielles. Dans le domaine de l'énergie renouvelable, le stockage d'hydrogène peut aider à résoudre les problèmes d'intermittence des sources d'énergie renouvelable telles que l'énergie solaire et éolienne. L'hydrogène stocké peut être utilisé pour produire de l'électricité lors des périodes de faible production d'énergie renouvelable.

En résumé, le stockage d'hydrogène est une technologie prometteuse pour le stockage d'énergie renouvelable. Les hydrures métalliques sont une méthode efficace et sûre pour stocker l'hydrogène à long terme, et peuvent être utilisés pour alimenter les piles à combustible et les moteurs à combustion interne pour une variété d'applications. Des recherches supplémentaires sont nécessaires pour améliorer la performance et la durabilité des hydrures métalliques pour le stockage d'hydrogène à grande échelle.

CHAPITRE II :
Méthode de Calcul
(DFT)

CHAPITRE II Méthode de Calcul

II.1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode de calcul en physique et en chimie quantique qui permet de décrire les propriétés électroniques des systèmes moléculaires et des matériaux solides à partir de la densité électronique. Contrairement aux méthodes de calcul traditionnelles, qui résolvent les équations de Schrödinger pour chaque électron individuellement, la DFT utilise la densité électronique comme variable centrale.

Cette méthode a de nombreuses applications dans la recherche en chimie, en physique des matériaux et en science des matériaux. Elle est largement utilisée pour prédire les propriétés de nouveaux matériaux ou de nouveaux composés, telles que leur énergie de liaison, leur structure électronique.

II.2 Equation de Schrödinger d'un solide cristallin

Un solide cristallin est composé de noyaux atomiques (de masse m_n et de nombre atomique Z_i) en interaction mutuelle, et d'électrons (de spin σ_j , de masse m_e et de charge électrique e) positionnés à $R = \{R_i; i = 1, 2, \dots, N_n\}$ et à $r = \{(r_j, \sigma_j); j = 1, 2, \dots, N_e\}$, respectivement. L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger suivante :

$$H\psi = E\psi \dots\dots\dots (1.II)$$

Avec :

H : l'opérateur Hamiltonien,

ψ : La fonction d'onde du système.

E : Son propre énergie.

L'hamiltonien est constitué de l'énergie cinétique de toutes les particules, l'énergie potentielle d'interaction entre eux, et le cas échéant l'énergie potentielle d'interaction avec le milieu extérieur, pour écrire cet Hamiltonien en l'absence du champ extérieur sous la forme suivante :

$$H_{Total} = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{e-N} + V_{N-N} \dots \dots \dots (2.II) \text{ Avec :}$$

$$\text{Énergie cinétique des électrons : } T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2$$

$$\text{Énergie cinétique des noyaux : } T_N = -\frac{\hbar^2}{2M_n} \sum_{i=1}^{N_n} \nabla_i^2$$

Énergie potentielle d'interaction Électron -Électron V_{e-e}

$$\text{Énergie potentielle d'interaction noyau -noyau. } V_{N-N} = \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \left(\frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \right)$$

$$\text{Énergie potentielle d'interaction électron-noyau } V_{N-e} = \sum_{i,\alpha} -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \right)$$

L'équation de Schrödinger pour la structure cristalline contient un grand nombre d'inconnues (un nombre infini d'atomes et d'électrons), ce qui la rend impossible à résoudre car elle contient $3(\mathbf{Z} + \mathbf{1}) \mathbf{N}$ variables, où \mathbf{N} représente le nombre d'atomes, il est donc impossible de trouver une solution analytique ou numérique générale à cette équation, donc plusieurs approximations ont été faites pour simplifier cette équation.

II.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer :

Selon Born-Oppenheimer, le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparé est la seule possibilité qui permet la simplification de ce problème et la résolution de l'équation de Schrödinger, c-à-d une partie nucléaire et une partie électronique. Cette approximation est basé sur approximation adiabatique [16] qui base sur la grande différence de masse entre les électrons et noyaux [17].

Les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (environ 2000 fois) ainsi les électrons peuvent de se déplacer dans le solide beaucoup plus rapide que les noyaux. Donc, le mouvement de noyaux est négligeable alors leur énergie cinétique est nul et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante [18]. Cette approche conduit à un Hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux [19]. L'équation de Schrödinger, dans ce cas-là, est décomposé en Hamiltonien électroniques et Hamiltonien nucléaire sous la forme :

$$H = H_e + V_{N-N} \dots \dots \dots (3.II)$$

Avec :

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-N} \dots \dots \dots (4.II)$$

Alors que l'équation de Schrödinger pour les électrons est la suivante :

$$H_e \psi_e(r, R) = (T_e + V_{e-e} + V_{e-N}) \psi_e(r, R) \dots \dots \dots (5.II)$$

Cette approximation réduit d'une façon significative le degré de complexité mais aussi la nouvelle fonction d'onde du système dépend de N corps alors que d'autres approximations supplémentaires sont requises pour pouvoir résoudre effectivement cette équation.

II.2.2 Approximation de Hartree :

Douglas Hartree (1927) [20] proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'atomes. Pour cela, l'idée de base de cette approximation consiste à considérer que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres, leur mouvement est décorrélé. L'Hamiltonien d'un tel système s'écrit :

$$H = \sum_{i=1}^N H(i) \dots \dots \dots (6.II)$$

Où H(i) est l'Hamiltonien mono-électronique.

La fonction d'onde électronique qui permet de résoudre cet Hamiltonien est constituée d'un produit mono-électronique. Elle est appelée produit de Hartree [21]

$$\psi^{HP}(x_1; x_2; \dots; x_N) = |\varphi_i(x_1) \varphi_j(x_2) \dots \dots \dots \varphi_k(x_N)| \dots \dots \dots (7.II)$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui ne prend pas en considération les interactions entre les électrons et des états de spin. Un grand mérite de cette approche est d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique [22]. Elle a quatre conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique est surestimée.
- Simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats.
- Chaque électron ressent sa propre charge.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on fait un échange de deux électrons [23]. Cette dernière conséquence étant plus grave, l'approximation de « Hartree-Fock » [24] prend en compte le spin pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

II.2.3 Approximation de Hartree-Fock :

Pour décrire physiquement un système d'électrons, il faut que les électrons doivent obéir au principe d'exclusion de Pauli (antisymétrique) c-à-d que l'échange de deux électrons dans la fonction d'onde doit entraîner l'apparition d'un signe négatif :

$$\Psi(x_1; x_2) = -\Psi(x_2; x_1) \dots \dots \dots (8.II)$$

D'abord, on cherche une solution approximative pour l'équation de Schrödinger électronique. Il est possible, dans ce cas, d'évaluer la meilleure fonction d'onde, pour un tel système en minimisant l'énergie à l'aide du principe variationnel

$$\Psi_i(r_i) = \frac{1}{\sqrt{n_e!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_2(1) & \dots & \Psi_{n_e}(1) \\ \Psi_1(2) & \Psi_2(2) & \dots & \Psi_{n_e}(2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \Psi_1(n_e) & \Psi_2(n_e) & \dots & \Psi_{n_e}(n_e) \end{vmatrix} \dots \dots \dots (9.II)$$

Où $\frac{1}{\sqrt{n_e!}}$ est le facteur de normalisation

La généralisation de la méthode de Hartree qui prend en considération ces derniers critères est proposée en 1930 par Fock [25] , Slater est connue par la méthode de Hartree-Fock [26]. Cette généralisation est assurée en remplaçant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater ; on définit le déterminant de Slater comme un déterminant d'ordre N formé sur N spin-orbitales distinctes qui sont des fonctions mono-électroniques des variables d'espace et de spin. Ce théorème permet d'exprimer les fonctions d'ondes poly-électroniques en termes de combinaison linéaire de déterminant de Slater, c-à-d le déterminant comprend les fonctions d'onde mono-électroniques comme combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree.

Ces approximations sont souvent compensées par l'utilisation de méthodes plus sophistiquées telles que la DFT pour résoudre l'équation de Schrödinger

II.3 Théorie de fonctionnelle de densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (connue sous l'acronyme DFT : *Density Functional Theory*) constitue la base d'un ensemble d'approches *ab initio* utilisées actuellement pour expliquer et prédire les structures électroniques des matériaux. La DFT est issue d'un travail de Hohenberg et Kohn [3], suivi de celui de Kohn et Sham [4]. L'idée fondamentale de la DFT est que la densité électronique contient toute l'information nécessaire pour décrire les propriétés électroniques d'un système. En d'autres termes, connaître la densité électronique d'un système est équivalent à connaître toutes les propriétés électroniques de ce système. Cela permet de réduire considérablement la complexité des calculs nécessaires pour décrire les propriétés électroniques des systèmes moléculaires et des matériaux solides. Voir figure (II.1)

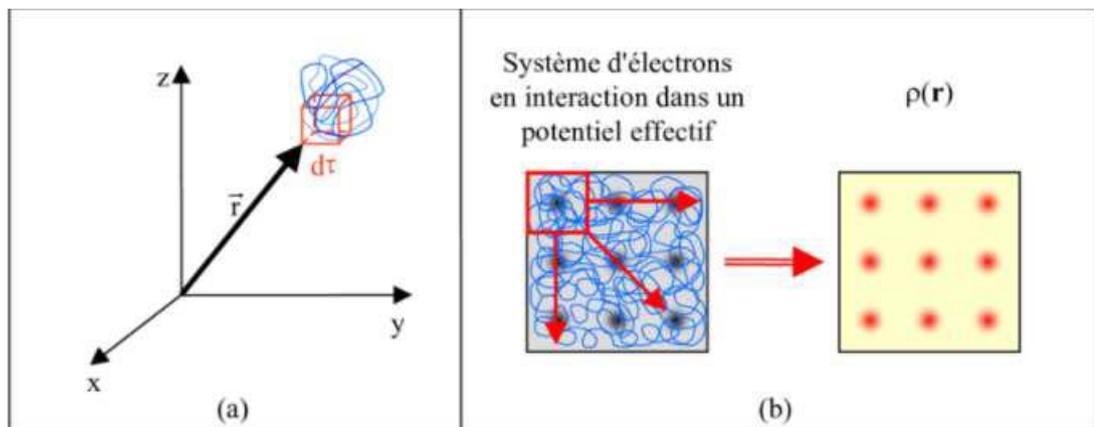


Figure II.1 : Représentation schématique de la densité électronique.

Une fois la densité électronique est définie, il est nécessaire de poser les fondements de la DFT. Ces fondements ont été exprimés pour la première fois par Hohenberg et Kohn [3] en 1964 sur lequel repose toute la DFT qui se résume en deux théorèmes :

II.3.1 Premier théorème :

Les principes de base peuvent s'exprimer d'après Hohenberg et Kohn en considérant un système de N_e électrons en interaction soumis à un potentiel extérieur V_{ext} . L'hamiltonien est alors :

$$H_{el} = T + V_{ee} + \sum_{i=1}^{N_e} V_{ext}(r_i) \dots \dots \dots (10.II)$$

Où T et V_{ee} sont respectivement les termes d'énergie cinétique et d'interaction électrons-électrons. Rappelons que pour un système électronique décrit par l'hamiltonien H_{el} , l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnelle $E[\psi]$. Si nous connaissons le potentiel externe ainsi que le nombre d'électrons N du système, nous pouvons déterminer de façon unique l'hamiltonien et accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental.

Il existe deux façons d'envisager un système atomique, soit à partir de son nuage électronique via la densité électronique, ou bien à travers les noyaux via le potentiel extérieur. Il apparaît très clairement une étroite relation entre ces deux quantités. Ce résultat obtenu par Hohenberg et Kohn montre qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique c-à-d l'une semblant être l'image de l'autre.

$$E = E[\rho(r)] \dots\dots\dots (11.II)$$

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et à travers cette dernière, les différentes propriétés de la molécule ou du matériau peuvent être calculés.

II.3.2 Deuxième théorème

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn [3] est un principe variationnel analogue à celui proposé initialement dans l'approche Hartee-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique :

$$\frac{\partial E[\psi]}{\partial \psi} \Big|_{\psi} = 0 \dots\dots\dots (12.II)$$

Il existe une fonctionnelle universelle $E[n]$ exprimant l'énergie selon la densité électronique $n(r)$, valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(r)$. Pour chaque $V_{ext}(r)$ spécifique, l'énergie de l'état essentiel du dispositif est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité $n(r)$ qui lui est associée correspond à la densité exacte $n_0(r)$ de l'état essentiel.

II.3.3 Les équations de Kohn -Sham :

Les équations de Kohn et Sham [27], publiés en 1965, permettent de rendre la DFT un outil pratique, et constituent une méthode pratique pour obtenir la densité électronique de l'état fondamental. Ils ont introduit la notion de système fictif de N électrons sans interaction

ayant la même densité d'électrons dans son état fondamental $\rho_0(r)$ en tant que système d'électrons en interaction. L'intérêt provient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle pour ce système fictif sont connues. Ce choix de système de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de Schrödinger mono-électroniques. Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes.

Ce sont les équations données par Kohn et Sham qui sont formellement équivalentes au principe variationnel de Hohenberg et Kohn, ces équations sont :

$$\begin{cases} V_{KS}(\vec{r}) = V_{ions}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \dots\dots\dots (13.II) \\ \rho(\vec{r}) = \sum_a^{occ} |\phi_i(\vec{r})|^2 \end{cases}$$

Où : $V_{KS}(\vec{r}) = \frac{\delta V_{eff}}{\delta \rho(\vec{r})}$

Pour résoudre une telle équation, nous introduisons la notion de potentiel effectif, tel que :

$$V_{eff}[\rho(r)] = V_{ext} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{XC}[\rho(r)] \dots\dots\dots (14.II)$$

Avec :

$$\int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' = V_H : \text{est le potentiel de Hartree.}$$

$$V_{XC}[\rho(r)] = \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} : \text{est le potentiel d'échange et corrélation.}$$

Avec (E_{XC}) est l'énergie d'échange-corrélation, qui rassemble tout ce qui est inconnu dans le système, à savoir les effets des corrélations en raison de la nature quantique des électrons.

Le deuxième utilise le potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir ϕ_i .

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \dots\dots\dots (15.II)$$

Avec :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext} + V_H + V_{xc} \dots\dots\dots (16.II)$$

La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions mono-électroniques φ_i .

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \dots\dots\dots (17.II)$$

Potentiel d'échange et corrélation

Il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation ; elles sont désignées dans Gaussian par un groupe de lettres, en générale, la fonctionnelle d'échange-corrélation est écrite comme la somme d'une fonctionnelle d'échange et d'une fonctionnelle de corrélation, elle est donnée par la relation suivante :

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = E_x[\rho(\mathbf{r})] + E_c[\rho(\mathbf{r})] \dots\dots\dots (18.II)$$

Avec la fonctionnelle d'échange :

$$E_x[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_1(\mathbf{r}_1)\rho_x\rho_1(\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots\dots\dots (19.II)$$

Et la fonctionnelle de corrélation :

$$E_c[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_1(\mathbf{r}_1)\rho_c\rho_1(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots\dots\dots (20.II)$$

Son étude et la recherche des meilleures approximations possibles constituent une branche active de la DFT.

II.3.4 Résolution des équations de Kohn-Sham

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelées orbitales de Kohn-Sham écrites sous la forme :

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum C_{ij} \Phi_j(\mathbf{r}) \dots\dots\dots (21.II)$$

Où :

$\Phi_i(k, r)$: sont les fonctions de base.

C_{ji} : sont les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ji} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale et permet de simplifier les calculs pour les points de symétrie dans la première Zone de Brillouin (BZ). En utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent. Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \dots\dots\dots (22.II)$$

Où :

H : représente l'hamiltonien.

S : représente la matrice de recouvrement.

La nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = \mathbf{1} - \alpha \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \dots\dots\dots (23.II)$$

Où :

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

α : un paramètre de mixage.

Ce processus est répété de façon itérative jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

La **figure II.2** illustre l'organigramme de la Résolution des équations de Kohn et Sham : cycle auto-cohérent.

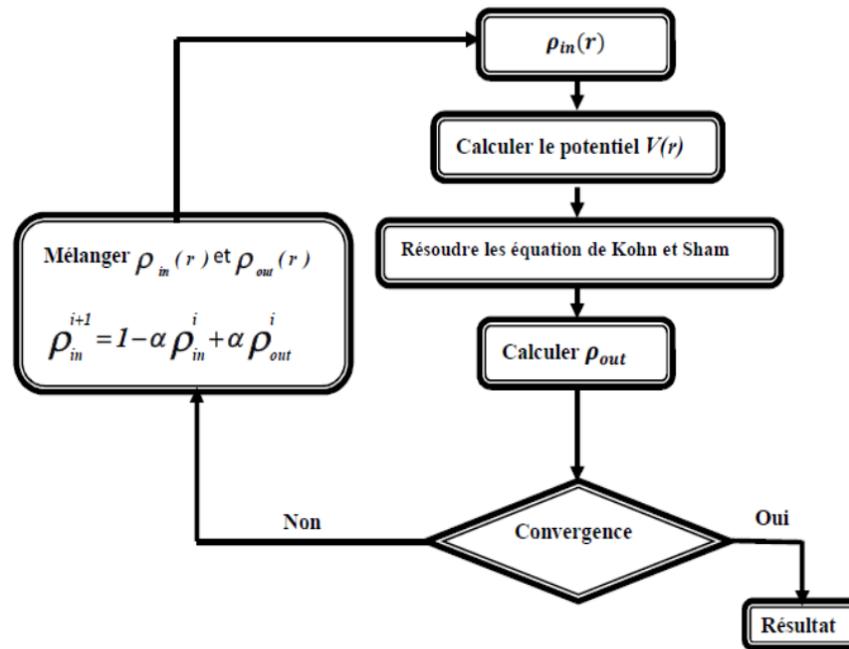


Figure II.2 : Résolution des équations de Kohn et Sham : cycle auto-cohérent [27]

II.3.5 Potentiel d'échange et de corrélation

Il y a plusieurs approximations ont été proposées pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation tel que :

II.3.5.1 Approximation de la Densité Locale LDA :

L'approche de la densité locale est fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électron et forme l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange-corrélation. Celle-ci est décrite comme :

$$E_{xc}[n] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[n] dr$$

Où $\varepsilon_{xc}[n]$ sert à désigner l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électron. La fonction $\varepsilon_{xc}[n]$ peut être décomposée en une contribution d'échange $\varepsilon_x[n]$ et de corrélation $\varepsilon_c[n]$:

$$\varepsilon_{xc}[n] = \varepsilon_x[n] + \varepsilon_c[n]$$

La contribution provenant de l'échange électronique dans l'approximation de la densité locale est connue et provient de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac[28].

$$-\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int n(\vec{r})^4 d^3r$$

L'approximation LDA peut être formulée de manière plus générale en prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors d'approximation LSDA (pour local spin Density approximation). Cette approche fut originellement proposée par John C. Slater (1900-1976) [29] et sert à résoudre certains problèmes liés à une approche LDA, surtout le traitement de dispositifs soumis à des champs magnétiques et les dispositifs où les effets relativistes deviennent importants. En prenant en compte l'approximation LSDA, la fonctionnelle d'échange est exprimée comme :

$$-2^{1/3} \cdot -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int n_{\alpha}(\vec{r})^4 n_{\beta}(\vec{r})^4 d^3r$$

II.3.5.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation généralisée du gradient (GGA) est une amélioration de l'approximation de la densité de position dans le traitement de l'énergie d'échange et de corrélation, qui peut être rendue dépendante non seulement de la densité électronique, mais aussi de son gradient $\nabla\rho(\mathbf{r})$, donc la fonction E_{xc} selon le non- nature uniforme du gaz d'électrons dans ce cas [30], sa contribution peut être additionnée à partir de l'énergie totale

Pour le système cumulativement de chaque partie d'un gaz irrégulier comme s'il était local et s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow(\mathbf{r}), \rho \downarrow(\mathbf{r})] = \int f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla\rho \uparrow, \nabla\rho \downarrow) \rho(\mathbf{r}) d^3r \dots \dots \dots ()$$

$\nabla\rho(\mathbf{r})$ Représente le gradient de densité électronique.

$E_{xc}\rho(\mathbf{r})$ Il représente l'énergie d'échange et de corrélation dans un système d'interaction non uniforme.

f Représente la fonction de densité locale.

Des améliorations sont apportées par les fonctionnelles de type GGA, l'utilisation de cette approximation permet d'accroître la précision des calculs par rapport à la LDA, plus spécialement, les paramètres de maille des cristaux et les énergies de cohésion. En revanche, en raison de son caractère local, mais cette amélioration n'est pas toujours systématique. La GGA ne parvient pas à traiter correctement les systèmes caractérisés par les interactions de Van der Waals, liées à des corrélations de longue portée.

En conclusion de cette partie, on peut dire que la théorie de la fonctionnelle de la densité est un outil très efficace pour l'étude des systèmes d'électrons en interaction. En effet, elle ramène le problème à N corps en interaction à celui de N corps indépendants qui se déplacent dans un potentiel effectif. L'introduction de ce système de particules indépendantes a permis de prendre en compte la plus grande partie de l'énergie cinétique. La partie négligée de cette énergie provient du fait que la fonction d'onde totale du système n'est pas égale au déterminant de Slater (autrement la théorie Hartree-Fock serait exacte). L'effort qui doit être fait pour avoir la bonne description de l'énergie cinétique est qu'au lieu de résoudre une seule équation pour la densité, on doit en résoudre N.

II.4 Pseudo potentiel et la méthode des ondes planes

La méthode du pseudo potentiel [31] a été utile dans le formalisme de la fonctionnelle de densité, [27], [30] elle a fait ses preuves en donnant des résultats efficaces ces dernières années dans les calculs et les prédictions des propriétés de l'état fondamental des solides [32], [33]

Le concept de base du pseudo potentiel est l'approximation du cœur gelé qui suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la configuration électronique voisine. Cette hypothèse reste correcte dans plusieurs cas dans l'état physique du solide.

Le pseudo potentiel est construit à partir du potentiel atomique. Ainsi l'état propre du pseudo potentiel doit correspondre à l'état de valence du potentiel atomique. Il est possible d'utiliser un développement d'ondes planes dans les calculs des structures électroniques à cause de la présence d'un potentiel lisse dans la région du cœur.

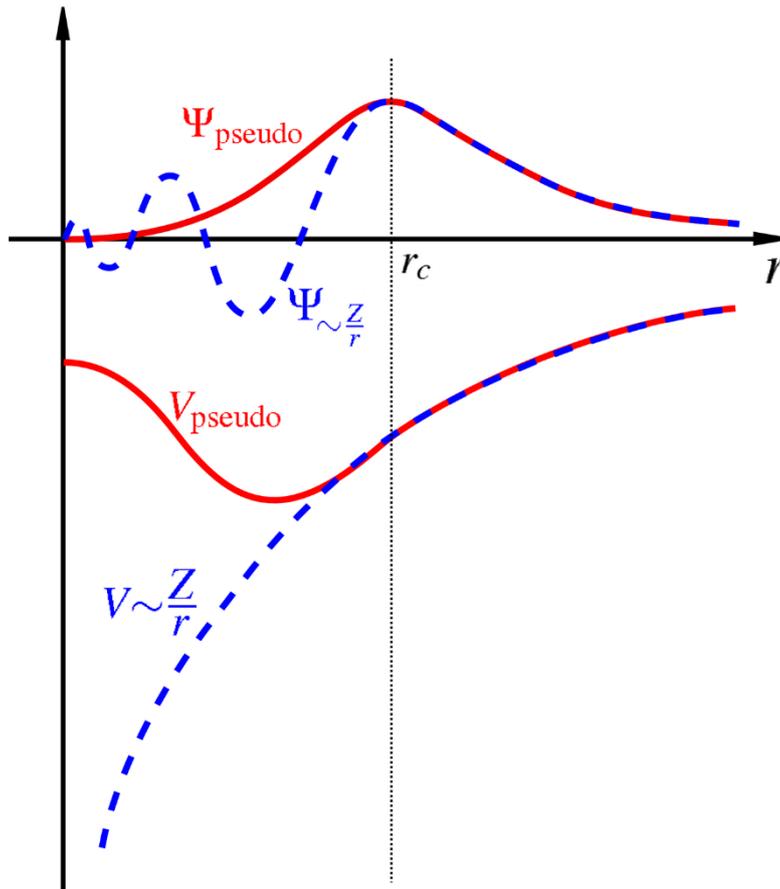


Figure II.3 Schéma de pseudo potentiel et pseudo onde (PP-PW).

Le remplacement du potentiel ionique par un faible potentiel permet le développement des fonctions d'ondes électroniques en utilisant un certain nombre d'ondes planes.

Ensuite, on a besoin de développer les fonctions d'ondes dans un potentiel ionique total. Les oscillations rapides des fonctions d'ondes de valence dans le cœur de l'atome ont été réduites et les états des électrons du petit cœur sont absents. (**Figure II.3**)

L'approximation de pseudo potentiel (Phillips 1958 [34], Heine et Cohen 1970 [35] et Yin et Cohen 1982 [32]), permet le développement des fonctions d'ondes électroniques en utilisant un nombre réduit des états d'ondes planes.

Ainsi, l'efficacité du pseudo potentiel a évolué considérablement depuis la construction de Phillips-Kleinman. Ceci a été possible grâce aux conditions suivantes :

- Le pseudo potentiel utilisé doit être aussi lisse que possible, car il doit permettre l'expansion des pseudo fonctions d'ondes de valence en utilisant le plus faible nombre d'ondes planes possible.
- Il doit être aussi transférable que possible pour assurer la fiabilité des résultats dans les applications de l'état solide, où le potentiel cristallin est nécessairement dérivé du potentiel atomique ;
- La pseudo densité de charge construite en utilisant les pseudo-fonctions d'ondes doit reproduire la densité de charge de valence aussi précisément que possible.

II.5 Le code Quantum ESPRESSO :

Quantum ESPRESSO est une suite de codes de calcul, pour les structures électroniques et la modélisation de matériaux, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, une base d'ondes planes et les pseudo-potentiels [36]. Cette suite de codes est construite autour de l'usage des conditions aux limites périodiques qui permet de traiter les systèmes cristallins. Les systèmes finis sont aussi traités en utilisant des supercellules. Quantum ESPRESSO peut être utilisé, aussi bien pour les métaux que pour les isolants. Les cœurs atomiques peuvent être représentés par des pseudo-potentiels à norme conservés (NCPPs), Ultra soft (USPPs), ou par des bases de type PAW7. Plusieurs fonctions d'échange-corrélation sont disponibles (LDA, GGA, ou plus avancées Hubbard U corrections, méta-GGA et fonctionnelles hybrides).

CHAPITRE III :

Résultats et discussions

CHAPITRE III Résultats et discussions

III.1 Introduction

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

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

III.2 Détails de calcul

Nous avons effectué les calculs par la méthode du pseudo-potential et ondes planes (PP-PW) implémenté dans le code Quantum ESPRESSO [6] basée sur théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les effets d'échange et de corrélation sont traités avec l'approximation de gradient généralisé (GGA) sous la forme proposée par Perdew et al (PBEsol) [37]. Les pseudo-potentiels utilisés pour les éléments Mg, Sr et H sont ceux à ondes augmentées et projetées (PAW), ou les électrons de valence sont traités selon les configurations électroniques suivantes : Sr : $4s^4p^64d^15s^1$; Mg : $2s^22p^6 3s^1$ et H : $1s^1$

Avant d'effectuer les calculs des propriétés structurales et électroniques, nous avons réalisé des tests de convergence visant à déterminer les paramètres optimaux nécessaires à nos calculs. Ces tests dépendent de deux paramètres principaux, l'énergie de coupure et les k-points :

- **Energie de coupure E_{cutwfc}** : Dans la méthode des ondes planes, la fonction d'onde électronique est développée sur une base d'ondes planes. L'augmentation de la dimension de cette base permet d'obtenir des calculs plus précis, mais le coût de calcul augmente de manière exponentielle. Afin d'optimiser le temps de calcul, la base d'ondes planes peut être limitée en utilisant une valeur critique appelée énergie de coupure (E_{cutwfc}). Cette énergie de coupure définit une limite supérieure pour les ondes planes incluses dans la base, en excluant celles dont l'énergie est supérieure à cette valeur critique.
- **K-points** : les cristaux sont caractérisés par des structures périodiques, le nombre de vecteurs d'onde k est réduit par les opérations de symétrie du cristal et présenté seulement dans la première zone de Brillouin sous forme irréductible dans ce cas-là, le nombre de vecteurs d'onde est échantillonné en un certain nombre de points k plus petit par la méthode de Monkhorst et Pack [38] et présenté comme $k_x \times k_y \times k_z$ de l'espace de la zone de Brillouin. Cette méthode permet de réduire le temps de calcul numérique.

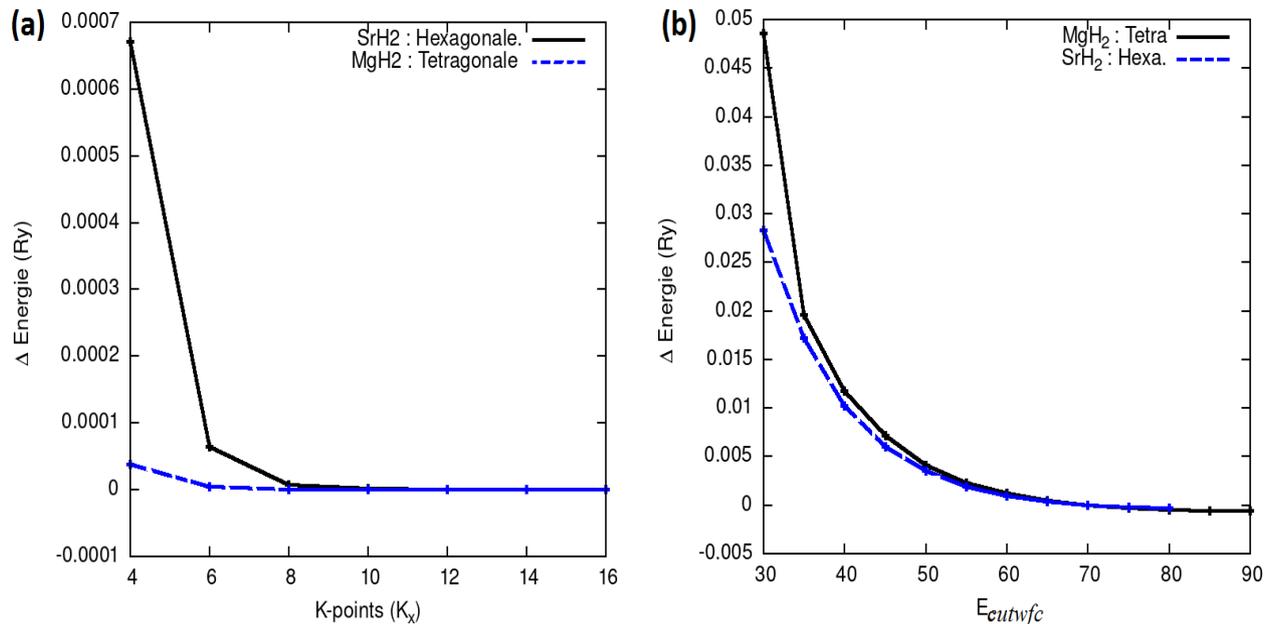


Figure III.1 : Variation de l'énergie totale en fonction de E_{cutwfc} et K-points (K_x) de composés MgH₂ et SrH₂

Le test de convergence est effectué par le calcul de l'énergie totale en fonction de k-point ($K_x=K_y=K_z$) et E_{cutwfc} de l'état fondamental des cristaux étudiés. Nous avons pris

les critères de convergence de l'énergie totale et de la force interatomique avec des tolérances de l'ordre 10^{-7} et $0.1 \text{ mRy}/a.u$ respectivement. Le résultat est présenté dans la **figure III.1** Nous voyons bien que la convergence est atteinte très rapidement pour $kx = ky = kz = 12$ et $E_{\text{cutwfc}} = 80$. Ces deux valeurs sont utilisées pour calculer les propriétés structurales, électroniques et mécaniques.

III.3 Résultats et discussion

III.3.1 Propriété structurale

Les hydrures SrH_2 et MgH_2 peuvent être cristallisés dans plusieurs phases structurales selon les conditions de température et de pression. Pour étudier leurs propriétés physiques, nous avons choisi trois phases structurales connues [[39];[40];[41]], ces trois phases sont illustrées dans la **figure III.2**. La première phase est la phase cubique de type fluorure de calcium (CaF_2), cette phase appartient à la famille des structures cubiques à faces centrées de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ de N° 225. La deuxième phase est la phase tétragonale de type Rutile (TiO_2) de groupe d'espace $P4_2/mnm$ de N° 136 et la dernière phase, c'est la phase hexagonale de groupe d'espace $P6_3/mmc$ de N° 194.

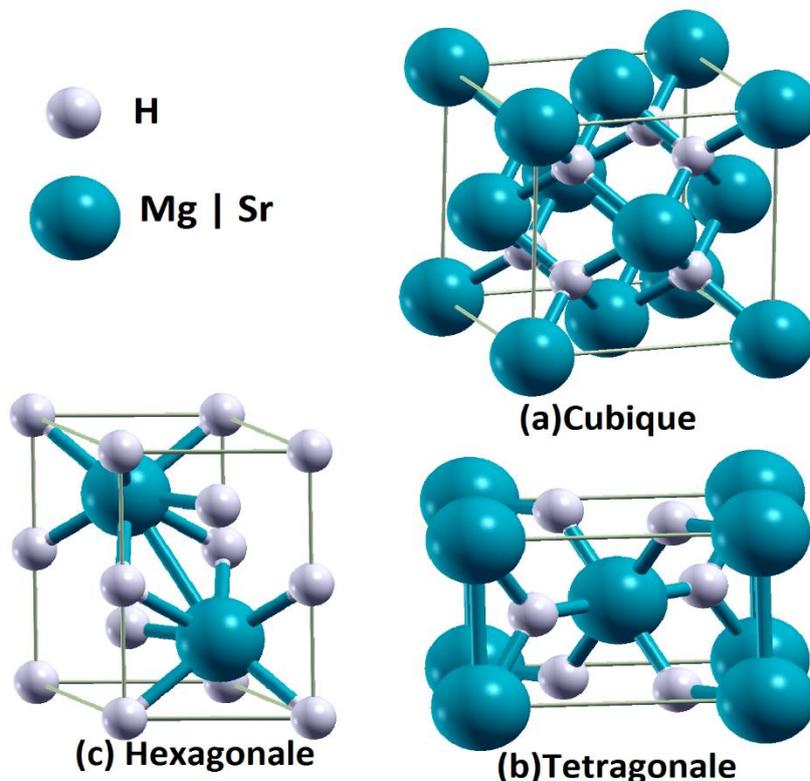


Figure III.2 : Structure Cristalline de XH_2 ($X = \text{Mg}, \text{Sr}$), (a) : structure cubique ($Fm\bar{3}m$, 225) (b) : structure tétragonale ($P4_2/mnm$, 136), (c) structure hexagonale ($P6_3/mmc$, 194),

Pour déterminer la structure cristalline la plus stable de composés MgH_2 et SrH_2 , nous avons calculé l'énergie totale en fonction de volume de la cellule élémentaire pour les trois structures. Les résultats obtenus sont présentés dans la **figure III.3**, d'après ces figures et par la comparaison de l'énergie fondamentale qui correspondante la valeur minimale, il est claire que la structure la plus stable pour MgH_2 est la structure tétragonale, alors pour le composé SrH_2 est la phase structurale hexagonale, ces résultats est en bon accord avec les résultats trouvés dans la littérature [39] ;[40] ;[41].

Le calcul de l'énergie totale en fonction de volume nous permet aussi de déterminer le paramètre de réseau cristalline, l'énergie de l'état fondamentale et le module de compressibilités B avec sa dérivé B' en l'ajustant les résultats obtenus par l'équation d'état non linéaire de Murnaghan [42] donnée par la formule suivante :

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

Ou V_0 est le volume de la cellule élémentaire à l'équilibre correspond à l'énergie totale minimale, et B_0 le module de compressibilité est défini par :

$$B_0 = V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{P=0} \quad (\text{III-2})$$

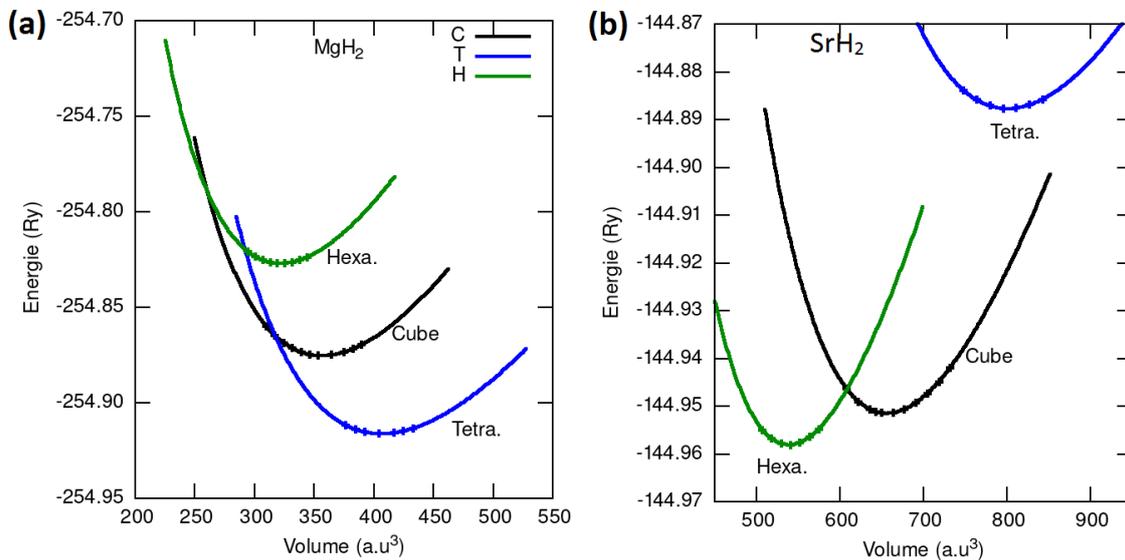


Figure III.3 : Variation de l'énergie totale en fonction de volume de la maille élémentaire cubique, tétragonale et hexagonale (a) composé MgH_2 (b) SrH_2

Phase cubique (Fm-3m, N°=225)				
Composé	Paramètres	Notre travail	Résultats dans littérature	
		GGA-PBEsol	Expérimentaux	Théoriques
MgH ₂	<i>a</i> (Å)	4.726		
	<i>B</i> (GPa)	60.9		
	<i>B'</i>	3.35		
SrH ₂	<i>a</i> (Å)	5,792		
	<i>B</i> (GPa)	37.9		
	<i>B'</i>	3.86		
Phase tétragonale (P4 ₂ /mm, N°=136)				
MgH ₂	<i>a</i> (Å)	4.474	4.501 ^d	4.498 ^c
	<i>c/a</i>	0.672	0.667 ^c	0.67 ^c
	<i>B</i> (GPa)	52.6	45 ^f	
	<i>B'</i>	3.45	3.22 ^f	
SrH ₂	<i>a</i> (Å)	5,513	6.361 ^a	6.35 ^b
	<i>c/a</i>	0.707	1.148 ^a	1.148 ^b
	<i>B</i> (GPa)	28.6	38.50 ^e	/
	<i>B'</i>	3.68	3.58 ^e	/
Phase hexagonale (P6 ₃ /mmc, N°=194)				
MgH ₂	<i>a</i> (Å)	3.311		
	<i>c/a</i>	1.515		
	<i>B</i> (GPa)	68.1		
	<i>B'</i>	3.46		
SrH ₂	<i>a</i> (Å)	4.078	3.958 ^g	4.02 ^h
	<i>c/a</i>	1.364	1.327 ^g	1.258 ^h
	<i>B</i> (GPa)	45.1	/	46.86 ^h
	<i>B'</i>	3.69	/	3.265 ^h

^dRéf. ([13]) ^cRéf([15]) ^aRéf([43]) ^bRéf ([44]) ^eRéf ([45]) ^fRéf([46])
^gRéf([47]) ^hRéf([48])

Tableau III-1 : Paramètre du réseau *a* en (Å) et *c/a*, le module de compressibilité *B* en (GPa) pour les composés (MgH₂ et SrH₂) dans les phases cubique, tétragonale et hexagonale.

Pour déterminer le paramètre de réseau de la structure hexagonale et tétragonale, plus l'étude de l'évaluation de l'énergie totale en fonction de volume avec rapport *c/a* constant, nous avons calculé l'énergie totale en fonction du rapport *c/a* à volume constant, ce calcul nous permet de déduire la valeur de rapport *c/a*. Le résultat obtenu est résumé dans le **tableau III-2** avec les résultats obtenus dans la littérature. On remarque que le paramètre de maille augmente et le module de compressibilité diminue lorsque on remplace le cation Mg par Sr, ceci est due à la différence entre les rayons atomiques de cation ($r(\text{Sr}) > r(\text{Mg})$), et par conséquent le matériau devient plus compressible. D'après le **tableau III-2**, notre

résultat trouvé pour la phase tétragonale sont en bon accord avec les résultats rapportés dans la littérature.

III.3.2 Propriétés élastiques et stabilité mécanique

Pour vérifier la stabilité mécanique de notre composés, nous avons calculé les coefficients élastiques par le code Elastic1.1 [49] avec le code *Quantum ESPRESSO* [6]. Le tenseur des constantes d'élasticité pour le système hexagonale ou tetragonale est formé par six coefficients élastiques donnés sous la forme matricielle suivante :

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \dots\dots\dots (1.III)$$

D'après les résultats obtenus, nous constatons que les constantes élastiques sont positives et vérifient les conditions de stabilité mécanique de Born [50] pour les cristaux tétragonale ou hexagonale, données par :

$$\begin{cases} C_{11} > 0 ; C_{33} > 0 ; C_{44} > 0 ; C_{66} > 0 \\ C_{11} > C_{12} \\ C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0 \\ 2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13} > 0 \end{cases} \dots\dots\dots (2.III)$$

A partir des constantes élastiques C_{ij} on peut déterminer des propriétés élastiques très importantes tels que le module de cisaillement G (GPa), le module de Young E (Gpa) et le coefficient de Poisson ν . Ces paramètres sont calculés en utilisant les équations suivantes [51] [52]:

$$E = \frac{9BG}{3B-G} \dots\dots\dots (3.III)$$

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \dots\dots\dots (4.III)$$

$$G_t = \left[\frac{C_{44}C_{66}(C_{11}-C_{12})}{2} \right]^{1/3} \dots\dots\dots (5.III)$$

$$B = \frac{C_{11}+C_{12}-2C_{13}}{C_{33}-C_{13}} \dots\dots\dots (6.III)$$

Nos résultats de calcul concernant le module de Young E (GPa), le module de cisaillement G (GPa) le coefficient de Poisson ν et le rapport $\frac{B}{G}$ pour les deux composés MgH_2 et SrH_2 sont illustrées dans le **tableau III-3**.

Structure	Tétragonale		Hexagonale	
Hydrures	MgH ₂		SrH ₂	
	Notre Résultats	Théorique	Notre Résultats	Théorique
C11	68.9	73.1 ^a	91.5	69.1 ^a
C12	39.5	33.9 ^a	45.9	16.1 ^a
C13	30.7	20.4 ^a	16.3	21.3 ^a
C33	131.3	131.9 ^a	58.1	77.6 ^a
C44	36.5	38.5 ^a	33.7	22.5 ^a
C66	52.6	52.3 ^a	22.8	24.6 ^a
^a Réf([44])				

Tableau III-2 : Coefficients élastiques C_{ij} de MgH_2 et SrH_2

Structure	Tétragonale		Hexagonale	
Hydrures	MgH ₂		SrH ₂	
	Notre Résultats	Théorique	Notre Résultats	Théorique
B _H	51.03	49.51 ^a	41.90	29.24 ^b
G _H	33.14	37.41 ^a	28.11	29.75 ^b
ν_H	0.23	0.1982 ^a	0.23	0.12 ^b
E _H	81.73	89.65 ^a	68.91	66.66 ^b
B/G	1.54	1.32 ^a	1.49	0.98 ^b
^a Réf([15]) ^b Réf([45]) Unit (GPa)				

Tableau III-3 : Coefficients mécaniques de MgH_2 et SrH_2

La valeur du rapport $\frac{B}{G}$ donne l'information de la ductilité et la fragilité d'un matériau tel que pour $\frac{B}{G} < 1.75$ le matériaux fragiles, et $\frac{B}{G} > 1.75$ le matériau ductile [53], d'après les résultats dans le **tableau III-3**, on voit clairement que la valeur du rapport $\frac{B}{G}$ est inférieure à 1.75 pour les deux matériaux MgH_2 et SrH_2 ce qui nous permet de classer nos composés comme des matériaux fragiles. On remarque que $B/G < 1.75$ et le coefficient de Poisson est

$0.22 < \nu < 0.25$, d'après Frantsevich et al et Haine et all [54], [55] les liaisons chimique de nos composés est de nature ionique.

III.3.3 Propriétés électroniques

L'exploration des caractéristiques électroniques des matériaux jouent un rôle très important de point de vue technologique, car elle nous permet de déterminer les domaines d'application de ces matériaux. Parmi les grandeurs les plus importantes et qui nous intéressent dans cette partie, la détermination de gap énergétique à partir de la structure de bandes et la densité d'états.

III.3.3.1 Structure de bandes

La structure de bandes d'énergie des hydrures MgH_2 et SrH_2 sont calculées selon les points de haute symétrie de la première zone de Brillouin. Nous avons considéré pour notre étude la phase structurale la plus stable, la phase tétragonale pour le MgH_2 et la phase hexagonale pour le SrH_2 . Les résultats trouvés sont présentés dans les **figures III-4** et **III-5**.

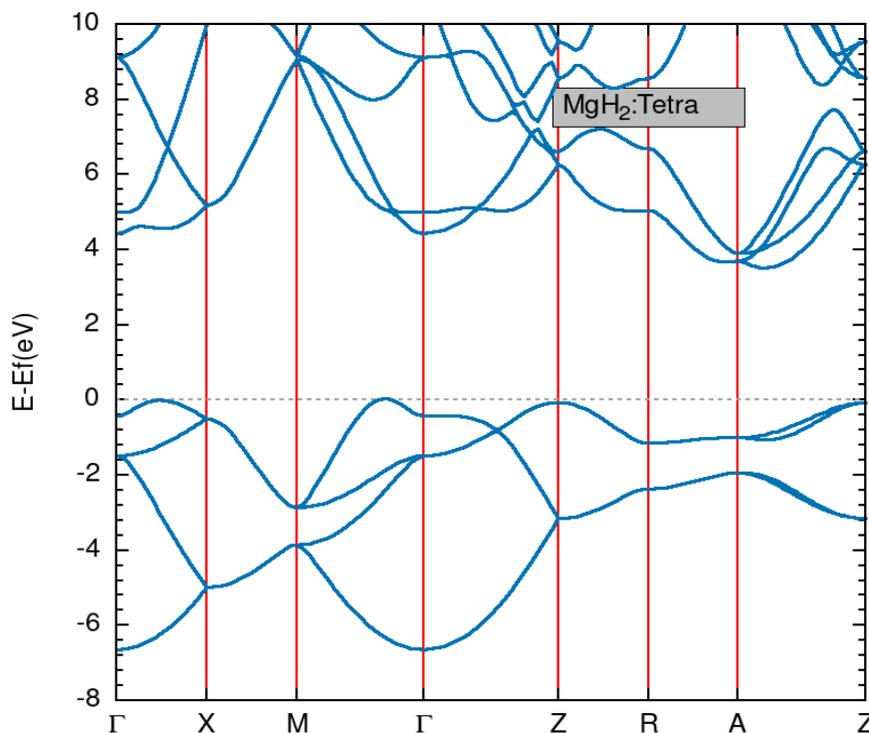


Figure III.4 : Structure de bandes de MgH_2 dans la structure Tétragonale

Il est clair d'après la **figure III-4** que le bande de valence présente trois sommets, au niveau de point de haute symétrie Z et deux autres entre le point de haute symétrie Γ et M, Γ et X. La bande de conduction présente un minimum au près de point A (entre point de haute symétrie A et Z) en conséquence, le composé MgH_2 présent un gap énergétique indirecte selon $Z \rightarrow A_{min}$ de valeur $E_g^{ZA_{min}} = 2.76 \text{ eV}$.

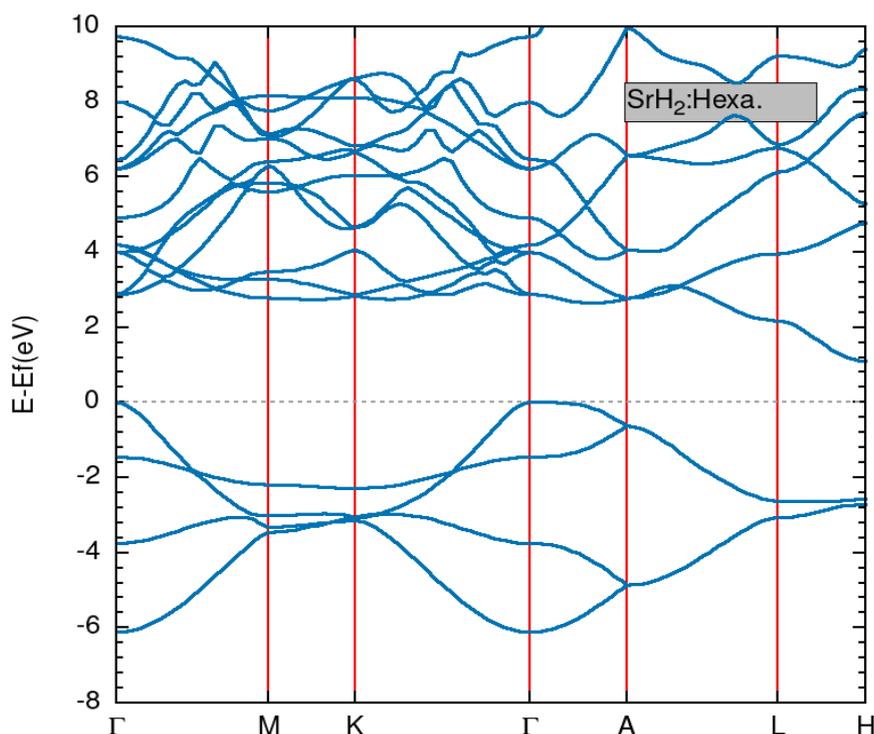


Figure III.5 : Structure de bandes de SrH_2 dans la structure Hexagonale

La structure de bandes de l'hydruire SrH_2 est illustré dans la **figure III-5**. D'après cette figure, on remarque que le bande de valence présente un maximum au niveau de point de haute symétrie Γ et la bande de conduction présente un minimum au point de haute symétrie H en conséquence, le composé SrH_2 présent un gap énergétique indirecte selon $\Gamma \rightarrow H$ de valeur $E_g^{\Gamma H} = 0.58 \text{ eV}$.

III.3.3.2 Densité d'états

Nous avons calculé la densité d'états totale et partielle pour bien comprendre les propriétés électroniques des hydrures MgH_2 et SrH_2 , l'analyse de la densité d'états partielle nous permet de connaître les informations qualitatives sur la nature des liaisons chimiques entre les atomes du cristal. Nous avons choisi la phase structurale la plus stable, la phase tétragonale pour le MgH_2 et la phase hexagonale pour le SrH_2 . Les résultats trouvés sont présentés dans les **figures III-6 et III-7**.

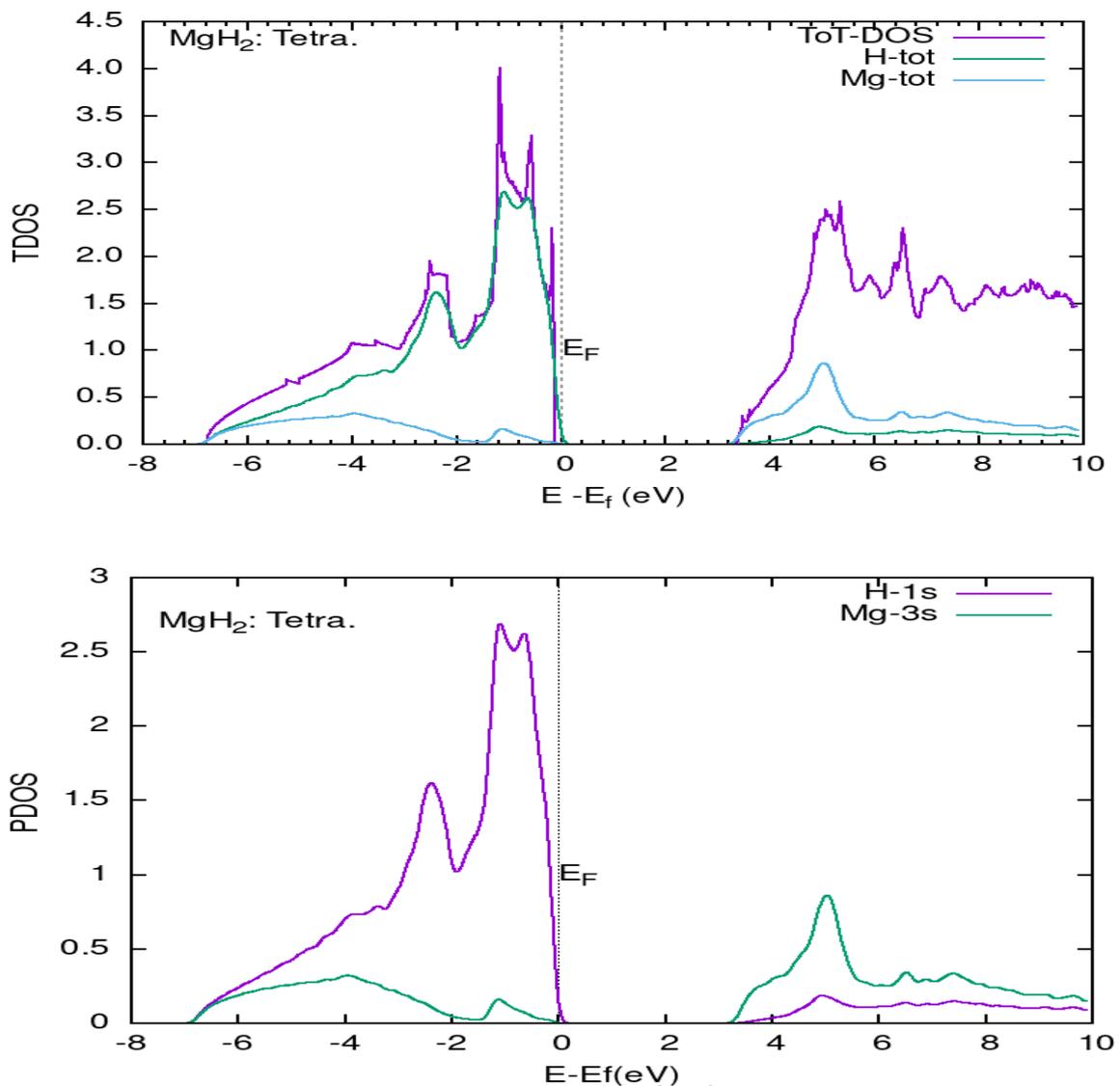


Figure III.6 : Densité d'état totale et partielle en fonction de l'énergie de MgH_2 dans la structure tétragonale

La densité d'états totale et partielle de l'hydrure peut être divisée en deux régions (voir **Figure III-6**), la première région, au-dessous de niveau de Fermi E_f (la bande de valence), est formée par la contribution des états de l'atome d'hydrogène notamment l'états 1s avec une faible contribution de cation Mg notamment l'états 3s. La deuxième région, Au-dessus de niveau de Fermi E_f (la bande de conduction), est dominée par la contribution de l'état 3s de cation Mg avec une faible contribution de l'état 1s d'anion H.

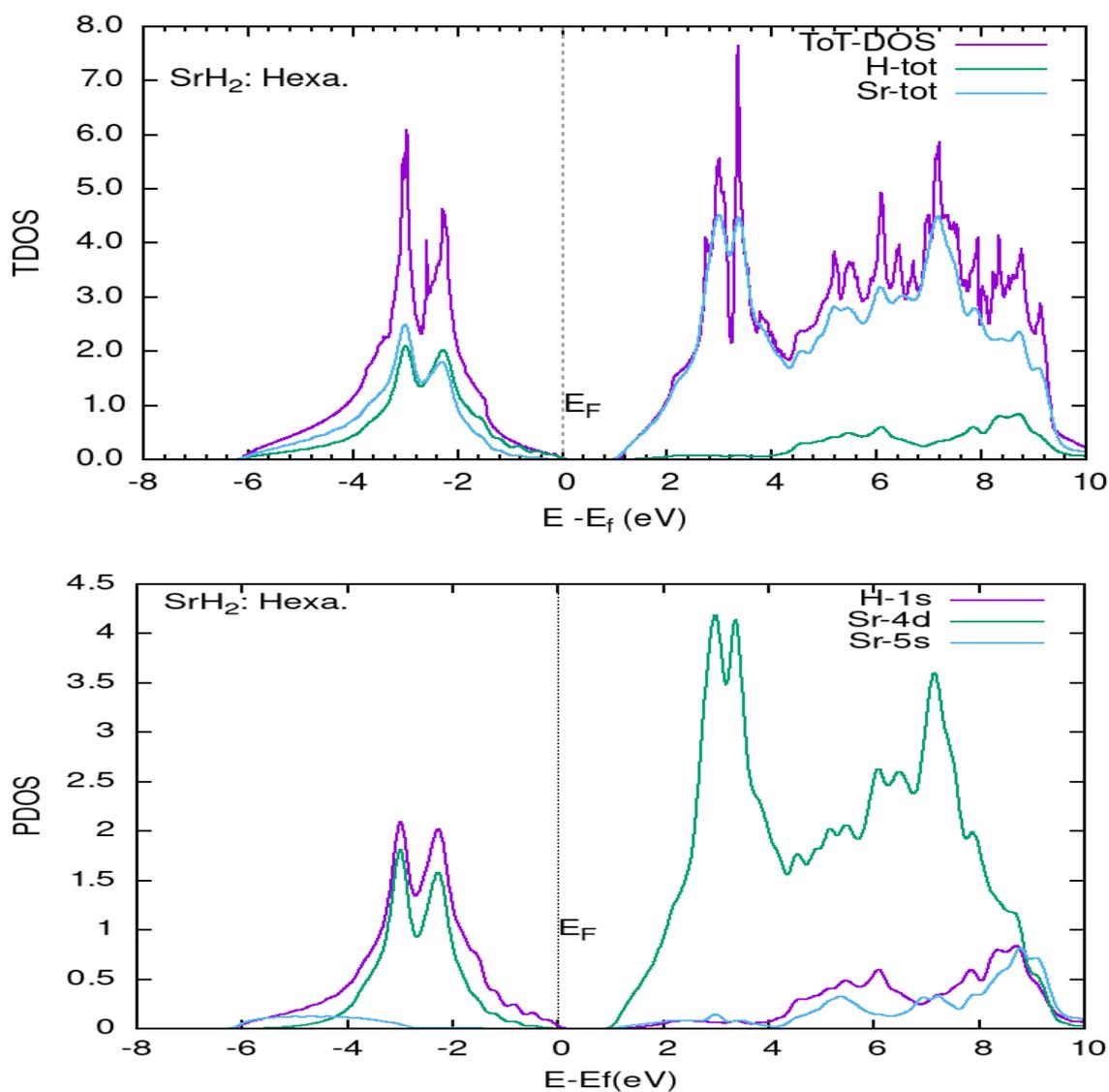


Figure III.7 : Densité d'état totale et partielle en fonction de l'énergie de SrH₂ dans la structure Hexagonale.

La densité d'états totale et partielle de SrH₂ peut être divisée en deux régions (**Figure III-7**), la première région, au-dessous de niveau de Fermi E_f (la bande de valence), est

formée par la contribution des états de l'atome d'hydrogène notamment l'états 1s avec une faible contribution de cation Sr notamment l'états 5s et forte contribution concernent l'états 4d de Sr. La deuxième région, Au-dessus de niveau de Fermi E_f (la bande de conduction), est dominée par la contribution de l'état 4d de cation Sr avec une faible contribution de l'état 1s d'anion H et l'état 5s de Sr.

III.3.4 Adsorption d'hydrogène par la surface d'hydrure XH_2

A partir de la structure à l'équilibre de MgH_2 et SrH_2 , nous avons choisi le plan 110 et 001 pour construire la surface de *slab*. Le *slab* est une feuille ou une plaque formé par des plans atomique parallèle aux familles de plan choisi 110 et 001.

La technique du *slab* et les limitations de calcul nous imposent d'avoir un *slab* d'épaisseur minimale (nombre de plan minimal). Pour déterminer la taille du *slab*, il faut augmenter son épaisseur tout en gardant la taille de l'espace vide constante qu'il faudra aux préalables définir afin qu'il n'y ait pas d'interaction entre les *slabs*. Pour notre simulation et comme présenté dans la **figure III.8**, nous avons choisi un *slab* formé par deux plans (d'épaisseur $d(MgH_2)=5.21\text{\AA}$ et $d(SrH_2)=8.34\text{\AA}$) et l'épaisseur de vide entre deux *slab* successives égale à 16\AA

Pour étudier l'adsorption d'hydrogène sur les surfaces des hydrures MgH_2 et SrH_2 nous avons déposé une atome d'hydrogène dans une sites d'adsorption en haut de la surface, puis nous avons calculé l'énergie totale de système après la relaxation des sites atomiques de la surface afin de calculer l'énergie d'adsorption d'hydrogène H qui est par la relation suivants [56]

$$E_{ads} = -[E_{slab+H} - (E_{slab} + E_H)]$$

Ou E_{slab+H} est l'énergie totale du système (*slab*+H) après l'adsorption de H, E_{slab} est l'énergie totale du slab avant l'adsorption et E_H est l'énergie totale de l'atome isolé d'hydrogène H.

Les résultats trouvés de l'adsorption d'hydrogène sur la surface $MgH_2(110)$ et $SrH_2(001)$ sont résumés dans le tableau III.4.

Energie en Ry	SrH ₂	MgH ₂
E _(slab+H)	-290.67467	-510.78591
E _{Slab}	-289.57029	-509.50741
E _H	-0.90516	-0.90516
E _{ads}	0.19943	0.37332

Tableau III-4: Energie d'adsorption de l'hydrogène par la surface de 110-MgH₂ et 001-SrH₂

Selon nos résultats du calcul, la valeur de l'énergie d'adsorption est positive ce qui signifie que le système *slab*+H est stable[56]. L'hydrure MgH₂ adsorbe l'hydrogène mieux que l'hydrure SrH₂ car plus la valeur de l'énergie d'adsorption est grande, plus la force d'adsorption est forte et plus la stabilité d'adsorption est forte [56] [57]

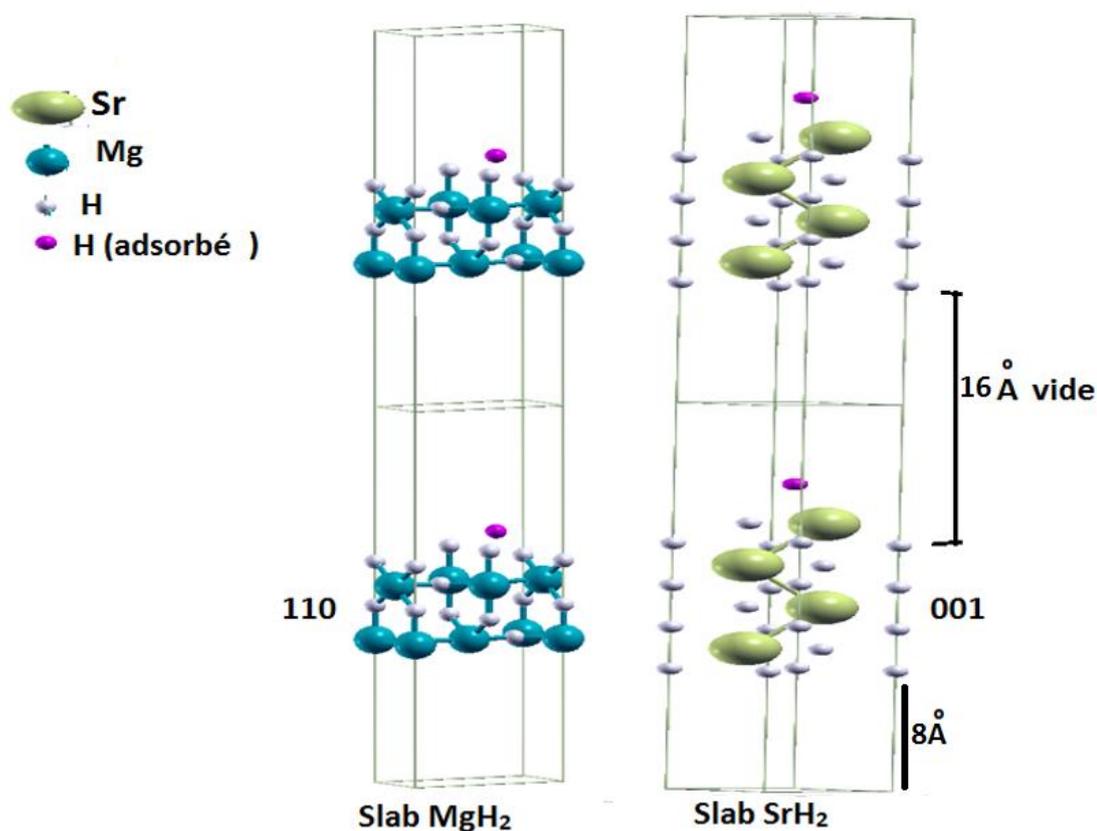


Figure III.8 Plaque (*slab*) avec deux couches de MgH₂ et SrH₂ (une *super-cell* de $1 \times 1 \times 2$ suivant le plan 110 pour MgH₂(structure tetragonale) et le plan 001 pour SrH₂ (structure hexagonale)).

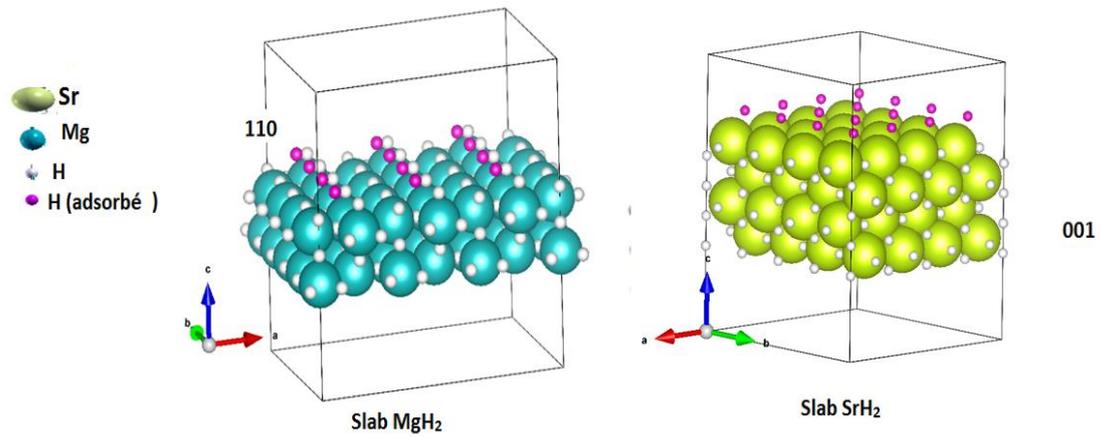


Figure III.9 Plaque (slab) avec deux couches de MgH₂ et SrH₂ (une *super-cell* de $4 \times 4 \times 1$, vue compacte suivant le plan 110 pour MgH₂(structure tetragonale) et le plan 001 pour SrH₂ (structure hexagonale)).

III.4 Conclusion

Dans ce travail nous avons étudié théoriquement les propriétés physiques des hydrures XH_2 ($X=Mg, Sr$) en utilisant la méthode de pseud-potential et les ondes planes basée sur la théorie de fonctionnelle de densité, implementée dans le code *quantum ESPRESSO*.

Par l'étude de propriétés structurales, nous avons trouvé que la phase structurale la plus stable de l'hydrure MgH_2 est la phase tetragonale et pour l'hydrure SrH_2 est la phase hexagonale. Les résultats obtenus des paramètres de maille et les modules de compressibilité sont en bon accord avec les mesures expérimentales et théoriques trouvés dans la littérature. Pour vérifier la stabilité mécanique de notre composé, nous avons calculé les coefficients élastiques, les résultats obtenus montre que les composés MgH_2 et SrH_2 sont mécaniquement stables de nature fragiles.

Le calcul de structure de bandes montre que les composés MgH_2 et SrH_2 présentent un gap énergétique indirecte de valeur $2.76 eV$ et $0.58 eV$ respectivement. L'analyse de la densité d'états totale et partielle montre que la densité d'états est formée principalement par l'états $1s$ de l'atome d'hydrogène une faible contribution de l'états $3s$ de l'atome Mg et $4d$ de l'atome Sr ce qui montre que les liaisons chimiques de nos composés est de nature ionique ce resultat en bon accord avec les résultats obtenus par le calcul de coefficient de poisson.

Pour voir la possibilité de stockage d'hydrogène par l'adsorption de la surface de matériaux MgH_2 et SrH_2 , nous avons calculé l'énergie d'adsorption en utilisant la technique de construction d'un *slab* à partir de la maille élémentaire selon un plan donné. Selon les valeurs de l'énergie d'adsorption, nous avons déduit que le système *slab*+Hydrogène est stable et l'hydrure MgH_2 adsorbe l'hydrogène mieux que l'hydrure SrH_2 .

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Bibliographies

- [1] E. Wiberg, N. Wiberg, A.F. Holleman, *Inorganic chemistry*, 1st English ed, Academic Press ; De Gruyter, San Diego : Berlin ; New York, 2001.
- [2] A. Chaise, Thèse de Doctorat, Université de Joseph Fourier–Grenoble 1 (2008)., n.d.
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964)., n.d.
- [4] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 1133, 140 (1965)., n.d.
- [5] B. Souad, Etude ab-initio des différentes propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques des composés ternaires (hydrures), thèse, Université Annaba, (2016)., n.d.
- [6] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. Buongiorno Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. Dal Corso, S. De Gironcoli, P. Delugas, R.A. DiStasio, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Küçükbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N.L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A. Otero-de-la-Roza, L. Paulatto, S. Poncé, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, S. Baroni, *Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO*, *J. Phys.: Condens. Matter.* 29 (2017) 465901. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79>.
- [7] W.H. Zachariasen, C.E. Holley, J.F. Stamper, Neutron diffraction study of magnesium deuteride, *Acta Cryst.* 16 (1963) 352–353. <https://doi.org/10.1107/S0365110X63000967>.
- [8] M. Bortz, B. Bertheville, G. Böttger, K. Yvon, Structure of the high pressure phase γ -MgH₂ by neutron powder diffraction, *Journal of Alloys and Compounds.* 287 (1999) L4–L6. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00028-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00028-6).
- [9] H.G. Schimmel, J. Huot, L.C. Chapon, F.D. Tichelaar, F.M. Mulder, Hydrogen Cycling of Niobium and Vanadium Catalyzed Nanostructured Magnesium, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 14348–14354. <https://doi.org/10.1021/ja051508a>.
- [10] R. Grau-Crespo, K.C. Smith, T.S. Fisher, N.H. de Leeuw, U.V. Waghmare, Thermodynamics of hydrogen vacancies in MgH₂ from first-principles calculations and grand-canonical statistical mechanics, *Phys. Rev. B.* 80 (2009) 174117. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.174117>.
- [11] Coton, F. Albert ; Wilkinson, Geoffroy ; Murillo, Carlos A.; Bochmann, Manfred (1999), *Advanced Inorganic Chemistry* (6e éd.), New York: Wiley-Interscience, n.d.
- [12] C.A. McAuliffe, *Hydrogen and energy*, Palgrave Macmillan, London, 1980.
- [13] M. Bortz, B. Bertheville, G. Böttger, K. Yvon, Structure of the high pressure phase γ -MgH₂ by neutron powder diffraction, *Journal of Alloys and Compounds.* 287 (1999) L4–L6. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00028-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00028-6).
- [14] A. San-Martin, F.D. Manchester, The H–Mg (Hydrogen-Magnesium) system, *JPE.* 8 (1987) 431–437. <https://doi.org/10.1007/BF02893152>.
- [15] S. Djellab, Y. Bouhadda, M. Bououdina, N. Fenineche, Y. Boudouma, Structural, Electronic and Elastic Properties of MgH₂, CaH₂ and Ca₄Mg₃H₁₄ for Hydrogen Storage Materials, *Journal of Elec Materi.* 45 (2016) 3935–3942. <https://doi.org/10.1007/s11664-016-4608-0>.
- [16] J.-L. Calais, *Density-functional theory of atoms and molecules*. R.G. Parr and W. Yang, Oxford University Press, New York, Oxford, 1989. IX + 333 pp. Price £45.00: Book Review, *Int. J. Quantum Chem.* 47 (1993) 101–101. <https://doi.org/10.1002/qua.560470107>.
- [17] W. Kohn, Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals, *Rev. Mod. Phys.* 71 (1999) 1253–1266. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.71.1253>.
- [18] F. Jensen, *Introduction to computational chemistry*, 2nd ed, John Wiley & Sons, Chichester, England, 2007.

- [19] J.M. Thijssen, Computational physics, 2nd ed, Cambridge University Press, Cambridge, UK ; New York, 2007.
- [20] C.J. Cramer, Essentials of computational chemistry: theories and models, 2nd ed, Wiley, Chichester, West Sussex, England ; Hoboken, NJ, 2004.
- [21] D.R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods, *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.* 24 (1928) 89–110. <https://doi.org/10.1017/S0305004100011919>.
- [22] M. Samir, *Approches Monoélectronique*, 2004.
- [23] S. Bouchy, R.J. Zednik, P. Belanger, Ultrasonic Transducers for In-Service Inspection and Continuous Monitoring in High-Temperature Environments, *Sensors*. 23 (2023) 3520. <https://doi.org/10.3390/s23073520>.
- [24] V. Sahni, Z. Qian, K.D. Sen, Atomic shell structure in Hartree theory, *The Journal of Chemical Physics*. 114 (2001) 8784–8788. <https://doi.org/10.1063/1.1360202>.
- [25] V. Fock, Neherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, *Z. Physik*. 61 (1930) 126–148. <https://doi.org/10.1007/BF01340294>.
- [26] C. Froese Fischer, General Hartree-Fock program, *Computer Physics Communications*. 43 (1987) 355–365. [https://doi.org/10.1016/0010-4655\(87\)90053-1](https://doi.org/10.1016/0010-4655(87)90053-1).
- [27] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [28] R.M. Martin, *Electronic structure: basic theory and practical methods*, Cambridge University Press, Cambridge, UK ; New York, 2004.
- [29] J.C. Slater, A Simplification of the Hartree-Fock Method, *Phys. Rev.* 81 (1951) 385–390. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.81.385>.
- [30] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864–B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [31] D.J. Singh, K. Schwarz, P. Blaha, Electric-field gradients in YBa₂Cu₃O₇: Discrepancy between experimental and local-density-approximation charge distributions, *Phys. Rev. B*. 46 (1992) 5849–5852. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.5849>.
- [32] M.T. Yin, M.L. Cohen, Ground-state properties of diamond, *Phys. Rev. B*. 24 (1981) 6121–6124. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.24.6121>.
- [33] O.H. Nielsen, R.M. Martin, First-Principles Calculation of Stress, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 697–700. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.697>.
- [34] J.C. Phillips, Energy-Band Interpolation Scheme Based on a Pseudopotential, *Phys. Rev.* 112 (1958) 685–695. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.112.685>.
- [35] V. Heine, The Pseudopotential Concept, in: *Solid State Physics*, Elsevier, 1970: pp. 1–36. [https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60069-7](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60069-7).
- [36] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. De Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys.: Condens. Matter*. 21 (2009) 395502. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>.
- [37] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 136406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>.
- [38] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B*. 13 (1976) 5188–5192. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- [39] J.-C. Crivello, B. Dam, R.V. Denys, M. Dornheim, D.M. Grant, J. Huot, T.R. Jensen, P. De Jongh, M. Latroche, C. Milanese, D. Milčius, G.S. Walker, C.J. Webb, C. Zlotea, V.A. Yartys,

- Review of magnesium hydride-based materials: development and optimisation, *Appl. Phys. A.* 122 (2016) 97. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-9602-0>.
- [40] S. Cui, W. Feng, H. Hu, Z. Feng, Y. Wang, Structural phase transitions in MgH₂ under high pressure, *Solid State Communications.* 148 (2008) 403–405. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.09.033>.
- [41] M.C. Verbraeken, E. Suard, J.T.S. Irvine, Structural and electrical properties of calcium and strontium hydrides, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 2766. <https://doi.org/10.1039/b820173k>.
- [42] F.D. Murnaghan, The Compressibility of Media under Extreme Pressures, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 30 (1944) 244–247. <https://doi.org/10.1073/pnas.30.9.244>.
- [43] T. Sichla, H. Jacobs, ChemInform Abstract: Single Crystal X-Ray Structure Determinations on Calcium and Strontium Deuteride, CaD₂ and SrD₂., *ChemInform.* 27 (2010) no-no. <https://doi.org/10.1002/chin.199638004>.
- [44] L.G. Hector, J.F. Herbst, W. Wolf, P. Saxe, G. Kresse, *Ab Initio* thermodynamic and elastic properties of alkaline-earth metals and their hydrides, *Phys. Rev. B.* 76 (2007) 014121. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.014121>.
- [45] A. Telfah, D. Guendouz, Z. Charifi, H. Baaziz, A.M. Alsaad, R. Hergenröder, R. Sabirianov, Theoretical investigations of alkaline earth hydrides XH₂ (X=Ca, Sr, and Ba) for hydrogen storage applications, *Int J Energy Res.* 45 (2021) 16383–16399. <https://doi.org/10.1002/er.6887>.
- [46] N. Settouti, H. Aourag, Structural and mechanical properties of alkali hydrides investigated by the first-principles calculations and principal component analysis, *Solid State Sciences.* 58 (2016) 30–36. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.05.006>.
- [47] J.S. Smith, S. Desgreniers, J.S. Tse, D.D. Klug, High-pressure phase transition observed in barium hydride, *Journal of Applied Physics.* 102 (2007) 043520. <https://doi.org/10.1063/1.2772427>.
- [48] M. Ammaria, Structures à haute pression des hydrures des métaux alcalins, Université de Tlemcen, 2011.
- [49] R. Golesorkhtabar, P. Pavone, J. Spitaler, P. Puschnig, C. Draxl, ElaStic: A tool for calculating second-order elastic constants from first principles, *Computer Physics Communications.* 184 (2013) 1861–1873. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2013.03.010>.
- [50] M. Born, K. Huang, M. Lax, Dynamical Theory of Crystal Lattices, *American Journal of Physics.* 23 (1955) 474–474. <https://doi.org/10.1119/1.1934059>.
- [51] J. Sólyom, Fundamentals of the physics of solids: structure and dynamics, Springer, Berlin ; New York, 2007.
- [52] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, Elastic constants and their measurement, McGraw-Hill, New York, 1974.
- [53] S.F. Pugh, XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science.* 45 (1954) 823–843. <https://doi.org/10.1080/14786440808520496>.
- [54] I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, S.A. Bokuta, Elastic constants and elastic moduli of metals and insulators handbook, (1983).
- [55] J. Haines, J. Léger, G. Bocquillon, Synthesis and Design of Superhard Materials, *Annu. Rev. Mater. Res.* 31 (2001) 1–23. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.31.1.1>.
- [56] D.C. Sorescu, D.L. Thompson, M.M. Hurley, C.F. Chabalowski, First-principles calculations of the adsorption, diffusion, and dissociation of a CO molecule on the Fe(100) surface, *Phys. Rev. B.* 66 (2002) 035416. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.035416>.
- [57] H. Su, M. Zhu, L. Li, H. Huang, Y. Yang, First Principles Study on the Adsorption of Hydrogen Atoms on the Surface of Plutonium-Aluminum Systems, *Crystals.* 12 (2022) 1592. <https://doi.org/10.3390/cryst12111592>.