

N^o d'ordre:

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE IBN KHALDOUN-TIARET
FACULTE DES SCIENCES DE LA MATIERE

MEMOIRE

De MASTER

Option : Génie des Matériaux

Présentée à l'Université Ibn Khaldoun-Tiaret

Par

Mr CHEIKH Boubakeur

**Etude ab-initio des Propriétés structurales, Electroniques et
Magnétiques des Hydrures TiH et TiH₂**

Soutenu le 14. /06/ 2017

Devant le jury composé de:

PRESIDENT
EXAMINATEUR
ENCADREUR

M^r A.Abdiche
M^r M.Guemou
M^r Riane Rabah

Professeur, Université de Tiaret
MCA, Université de Tiaret
Professeur, Université de Tiaret

Année Universitaire 2016-2017

N° d'ordre:

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE IBN KHALDOUN-TIARET
FACULTE DES SCIENCES DE LA MATIERE

MEMOIRE

De MASTER

Option : Génie des Matériaux

Présentée à l'Université Ibn Khaldoun-Tiaret

Par

Mr CHEIKH Boubakeur

**Etude ab-initio des Propriétés structurales, Electroniques et
Magnétiques des Hydrures TiH et TiH₂**

Soutenu le 14. /06/ 2017

Devant le jury composé de:

*PRESIDENT
EXAMINATEUR
ENCADREUR*

*M^r A.Abdiche
M^r M.Guemou
M^r Riane Rabah*

*Professeur, Université de Tiaret
MCA, Université de Tiaret
Professeur, Université de Tiaret*

Année Universitaire 2016-2017

Dédicaces

A mes parents qui ont toujours été là pour moi tout au long de mes études.

A ma famille, qui m'a beaucoup aidé à devenir ce que je suis et pour sa présence à mes côtés.

A mes professeurs, qui m'ont aidé à améliorer mes connaissances en me donnant informations et conseils.

A mes frères et ma sœur, A mes amies proche (Faradjí, Fouad, walid, Abdelhay, Frieñ, Belkílali, Boumaaza, Omar, Toufik).et tous mes amies de GM

*A toute la famille **boubakeur** et pour toute personne m'ayant aidé de près ou de loin, qu'il trouve ici l'expression de reconnaissance.*

Boubakeur cheikh

Remerciements

Avant tout, El hamdou Li « Allah » qui m'a aidé à réaliser ce travail.

*Je remercie mon encadreur Monsieur **RIANE Rabah**, Professeur à l'université de Tiaret, pour m'avoir suivi durant mon travail de mémoire, ses précieux conseils et la compétence de son encadrement.*

*Il m'est aussi très agréable de remercier Monsieur **ABDICHE Ahmed**, Professeur à l'université de Tiaret, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.*

*Je remercie sincèrement Monsieur **GUEMOU M'hamed**, Maître de conférences "A" à l'université de Tiaret d'avoir accepté de faire partie du jury*

Je remercie également tous mes amis avec qui j'ai divisé tant de moments de la vie, contente et difficile, et qui m'ont aidé à croiser certains essais au cours de cette période

Nomenclature

Abréviations les plus couramment utilisées

CO₂ ; dioxyde de carbone.

DFT ; Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory)

FP-LAPW ; Fonction d'onde augmentées linéarisées à potentiel total (full potentiel Linearized plane wave)

Ti ; Titan

TiH ; hydrure Titanium

LSDA ; Approximation de la densité de spin local (Local spin density approximation)

GGA ; Introduction d'un gradient à l'approximation LDA (Generalized gradient approximation)

H ; Hydrogène

N ; sodium

C ; carbone

M; metal

APW : Augmented Plane Wave

MT ; Muffin-Tin

LAPW : Linearized Augmented Plane Wave

B₀ ;Module de compressibilité (Bulkmodulus)

B' ; Dérivée du module de compressibilité

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
Reference.....	4
<u>Chapitre I généralité sur les hydrures</u>	
I.1 Introduction.....	5
I.2 différence types d'hydrures	5
I.2.1. hydrures métalliques.....	6
I.2.1.1. Pourquoi les hydrures métalliques ?	7
I.2.2 hydrures ternaires de type pérovskite.....	7
I.2.3 structure pérovskite.....	9
I.2.4. Stockage à bord des véhicules.	12
I.2.5 Stockage de l'hydrogène par voie solide-gaz.....	12
I.2.6 Stockage électrochimique de l'hydrogène.....	13
I.3 Intérêt fondamental des hydrures.....	13
I.4 Application et potentialité des hydrures.....	15
I.4.1 Machines thermodynamiques à hydrures.....	15
I.4.2 Applications en électrochimie.....	16
I.4.3 Autres applications.....	16
Reference.....	18

Chapitre II

Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode

FP-LAPW

II.1. Introduction.....	20
II.2. Equation de Schrödinger.	21
II.3. Approximation de Born Oppenheimer.....	23

II.4 Approximation de Hartree-Fock.....	22
II.5. Principe de la DFT.	23
II.6. fonctionnelles de la DFT.....	25
II. 7. Approximation de la densité locale (LDA).....	25
II. 8. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	26
II.9. méthode des ondes planes augmentées (APW).....	28
II.10. méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	30
II.10.1.Principe de la méthode LAPW.....	31
II.10.2 Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).....	32
II.11. code de calcul Wien2k.	33
Reference.....	35

Chapitre III résultats et discussion

III.1 introduction.....	37
III.2 détails de calcul.....	37
III.3 L'objectif de notre travail.....	38
III.4 Propriétés Structurales	40
III.5 Propriétés Electroniques.	46
III.5.1 structures de bandes.....	46
III.5.2 densités d'états	51
III.6 Propriétés magnétiques	53
III.6.1 Moment magnétique	53
Référence.....	55
conclusion générale.....	56

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Dissociation de l'hydrogène en surface, diffusion dans le métal et formation de l'hydruure métallique	6
Figure I.2	Vision atomique de la structure d'un cristal de pérovskite AB(AB ₄) ₃ .	8
Figure I.3	Diagramme de l'énergie de formation des hydrures métalliques	9
Figure I.4	Modèle de structure d'une pérovskite idéale.	10
Figure I.5	Maille élémentaire de la structure pérovskite ABX ₃	11
Figure I.6	Exemples de format de batteries Ni-MH, vendues dans le commerce	16
Figure II.1	Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	27
Figure II-2	Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle (II).	28
Figure II.3	Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions:(a) potentiel totalet (b) potentiel muffin-tin	30
Figure III.1	Structure de Titan à cubique à face centrée	38
Figure III.2	Structure cubique à face centrée de Titanium hydruure TiH	38
Figure III.3	Structure cubique caF_2 du Titanium di hydruure TiH ₂	39
Figure III.4	La variation de l'énergie totale en fonction du volume du Ti dans la structure FCC avec l'approximation GGA et LDA	42
Figure III.5	La variation de l'énergie totale en fonction du volume du TiH dans la structure NaCl avec les approximations GGA et LDA.	43
Figure III.6	La variation de l'énergie totale en fonction du volume du TiH ₂ dans la structure Fcc avec l'approximation GGA et LDA.	44
Figure III.7	Première zone de Brillouin d'un réseau CFC. Les points de haute symétrie sont indiqués.	46

Figure III.8	Structure de bandes up de Ti, avec GGA et LDA	48
Figure III.9	Structure de bandes up de TiH, avec GGA et LDA	49
Figure III.10	Structure de bandes up de TiH ₂ , avec GGA et LDA	50
Figure III.11	Densité d'états totale de Ti dans la phase NaCl	51
Figure III.12	Densité d'états totale de TiH dans la phase NaCl	52
Figure III.13	Densité d'états totale de TiH ₂ dans la phase CaF obtenue par la GGA	52

Liste des Tableaux

Tableaux III.1 : Effet de la concentration d'hydrogène sur le moment magnétique d'hydrures de Titane....

Tableau	Titre	Page
Tableau I-1	Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance	12
Tableaux III.1	paramètre du réseau a, module de compression B et sa dérivée B', pour le matériau Ti, TiH et TiH ₂	45
Tableau III.2	Effet de la concentration d'hydrogène sur le moment magnétique d'hydrures de Titane	54

Introduction générale

De nos jours, les différentes sources d'énergie disponibles pour satisfaire notre quotidien se sont révélées sûres, fiables, mais à moyen terme. Différentes préoccupations ont motivé les chercheurs et organismes à l'échelle locale et dans le monde, afin de proposer d'autres alternatives aux énergies éphémères (pétrole, charbon...).

L'hydrogène est un vecteur stockable de l'énergie qui peut permettre de valoriser les énergies renouvelables, intermittentes par nature, ou encore être utilisé comme carburant propre dans les transports (automobile, train, ...). Parmi les diverses technologies de réservoir existantes ou envisagées par la filière hydrogène, ce mémoire se focalise sur les réservoirs à base d'hydrures métalliques, c'est -à-dire le stockage de l'hydrogène par voie solide. Cette technologie utilise la capacité de certains métaux ou alliages à réagir de manière réversible avec l'hydrogène et comme l'hydrogène occupe l'esprit de la nouvelle génération du génie des matériaux, ainsi que des néo-environnementalistes

L'hydrogène est produit à partir de combustibles fossiles (pétrole, gaz, charbon), à partir de l'eau par électrolyse, photo électrolyse ou dissociation thermochimique. Actuellement les hydrocarbures assurent plus de 90% de la fabrication traditionnelle de l'hydrogène avec la prédominance du gaz naturel mais ces techniques entraînent la libération de CO₂. Elles ne sont donc valables sur le plan environnemental que si le CO₂ est stocké. De nombreuses recherches sont donc menées pour améliorer la technique en vue de diminuer les émissions de CO₂ et de développer les modes de stockage. En ce qui concerne les autres modes de production, les techniques sont encore à l'étude et les conditions de mise en œuvre dépendent de nombreux facteurs. L'électrolyse par exemple représente aujourd'hui moins de 1% de la capacité totale de production de l'hydrogène et n'est utilisée que si l'électricité est bon marché et/ou si une pureté élevée de l'hydrogène produit est requise.

L'hydrogène est actuellement et principalement utilisé dans l'industrie, tout particulièrement dans le raffinage des hydrocarbures et dans les industries chimiques et pétrochimiques. L'Agence Internationale de l'Energie estime la production mondiale à 45 Mt par an soit 1,5 % de la production mondiale d'énergie primaire dont 5,85 Mt pour l'Europe.

L'hydrogène vient s'insérer dans la maille cristalline métallique du matériau hydrure lors de l'absorption (réaction d'hydruration). Cette réaction est partiellement réversible, ce qui fait que l'hydrogène stocké peut être restitué à la désorption (réaction de déshydruration). Par un pilotage convenable des conditions thermodynamiques en pression de gaz et en température au sein du réservoir, il est possible de gérer respectivement les phases d'absorption (remplissage du réservoir) et de désorption (consommation de l'hydrogène stocké).

Les cycles hydruration-déshydruration sont des réactions accompagnées parallèlement de phénomènes thermiques ainsi que d'une fracturation (la décrépitation) et d'un gonflement du matériau hydrure. En régime de fonctionnement standard, le matériau hydrure utilisé comme moyen de stockage de l'hydrogène prend la forme d'un milieu granulaire.

Les hydrures métalliques ont l'avantage de stocker l'hydrogène solide, sous de faibles pressions, leur utilisation est sécuritaire. Ils ont une densité volumique plus élevée que l'hydrogène liquide, et le grand avantage est qu'ils peuvent utiliser l'excès de chaleur générée lorsqu'ils sont couplés à un moteur de combustion interne ou une pile à combustible. Cependant, les hydrures métalliques ont une faible densité massique, le système au complet est pesant. La recherche de nouveaux matériaux qui ont une meilleure densité massique est nécessaire. [1]

L'étude des propriétés des matériaux à un intérêt particulier sur le progrès technologique et industriel. Le développement est basé sur la fabrication, la caractérisation et la modélisation de ces matériaux. Avec le développement récent dans la physique de la matière condensée, beaucoup d'efforts ont été déployés pour une meilleure compréhension du comportement des matériaux. Comprendre la physique d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de sa structure, de sa stabilité de phases et de ses diverses propriétés structurales, électroniques, vibrationnelles et mécanique.

Les méthodes de simulation ont joué un rôle important dans la détermination de ces quantités elles ont, en effet, donné une nouvelle dimension à l'investigation scientifique de nombreux phénomènes physiques et chimiques.

Ces méthodes en question sont souvent utilisées pour une classe de matériaux dont les données expérimentales sont disponibles.

Par opposition aux méthodes dites empiriques et semi empiriques, les calculs ab initio ne nécessitent aucun type d'ajustement pour décrire l'énergie d'interaction entre les particules. Cela ne veut pas dire pour autant qu'ils sont rigoureusement exacts car ils reposent sur un certain nombre d'approximations, lesquelles sont plus ou moins contrôlées selon les différents cas. Il n'en demeure pas moins que ces méthodes utilisant le code wien2k sont considérées comme les méthodes les plus précises bien qu'elles soient coûteuses en temps de calcul et mémoire de machines. Elles trouvent d'ailleurs un domaine d'application grandissant en sciences des matériaux. Et ceci, grâce à l'amélioration constante des puissances de calcul et des développements théoriques de ces dernières décennies

Le cadre idéal pour leur examen est celui de la théorie quantique de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2], [3] compte tenu de sa fiabilité dans le calcul des quantités énergétiques et des propriétés qui en dérivent. La méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW) est l'une des méthodes la plus utilisées dans le calcul de l'énergie totale des matériaux. Notre objectif c'est l'étude de l'effet de l'hydrogène sur les propriétés structurales, électroniques, et magnétique du Titane et ses hydrures (Ti, $TiH_{x=(1,2)}$). Un intérêt particulier est porté sur ces hydrures à cause de leurs utilisations dans les différents domaines énergétiques.

La méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW), est basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : L'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Ce formalisme de base de la DFT est basé sur théorème de Hohenberg et Kohn, qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

Le mémoire organisé comme suit ;

- Le premier chapitre donne une idée générale sur les hydrures métalliques
- Le deuxième chapitre est consacré aux fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode FP-LAPW.
- le troisième chapitre est consacré aux résultats et discussions

- Références

[1] Mémoire présentée à l'université du Québec à Trois-Rivières comme exigence partielle de la maîtrise en 2009 offert en extension par l'Institut National de la Recherche Scientifique par Mostafa Tazi. A revoir cette référence

[2] P. Hohenberg and W. Kohn Inhomogeneous Electron Gas Phys. Rev. 136: B, 864 (1964).

[3] W. Kohn and L.J. Sham Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects phys. Rev. 140 : A, 1133 (1965).

Chapitre I

Généralités sur les hydrures

I.1 Introduction

Les carburants fossiles (pétrole, charbon et gaz naturel) qui répondent en majeure partie à la demande d'énergie primaire dans le monde sont de plus en plus épuisés. La conjoncture économique actuelle prend en considération cette crise qui requiert des solutions rapides et efficaces. Le développement de l'énergie nucléaire, dans un premier temps, mais surtout des énergies renouvelables comme le solaire ou l'éolien paraît incontournable. Aujourd'hui les chercheurs ont trouvé un autre vecteur d'énergie qui ne soit que l'hydrogène qui présente une solution renouvelable, propre et réversible. Mais qui connaît, aussi une problématique du stockage qui freine son utilisation dans des applications mobiles. Pour résoudre ce problème les chercheurs s'intéressent, plus particulièrement, à la recherche et la prédiction des nouveaux matériaux qui peuvent stocker et utiliser l'hydrogène dans des conditions thermodynamiques très raisonnables [1].

Dans ce chapitre, des généralités sur les hydrures seront présentées, notamment sur leur formation, les méthodes de stockage de l'hydrogène et les applications de l'hydrogène comme vecteur énergétique.

I.2 Différents types d'hydrures

L'ion hydrure est l'anion d'hydrogène H^- . Par extension, le terme hydrure désigne un composé chimique constitué d'hydrogène et d'un autre élément encore moins électronégatif (ou d'électronégativité comparable). À l'origine le terme « hydrure » était strictement réservé à des composés contenant des métaux, mais la définition a été étendue à des composés où l'hydrogène a un lien direct avec un autre élément et où l'hydrogène est l'élément le plus électronégatif.

La conversion chimique réversible de l'hydrogène moléculaire dans un métal, présente une méthode alternative, attractive et sûre, qu'on appelle : stockage de l'hydrogène à l'état solide. Près de cinquante métaux du tableau périodique présentent une capacité d'absorber l'hydrogène atomique en grande quantité jouant ainsi le rôle d'éponges à hydrogène. Certaines classes d'intermétalliques possèdent aussi dans leurs structures des sites interstitiels permettant l'insertion d'atomes de petite taille (ex. H, N, C). Les composés d'insertion ainsi obtenus ont un

Intérêt à la fois fondamental et appliqué. Quand l'hydrogène est l'atome inséré, nous parlerons des hydrures.

I.2.1. Les hydrures métalliques

Le premier hydrure métallique a été découvert en 1866 par Thomas Graham qui s'est aperçu qu'un réservoir à dihydrogène en palladium, étanche à température ambiante, voyait la pression de gaz diminuer lorsqu'il était chauffé [2], par formation d'un hydrure de palladium. De nombreux métaux et composés intermétalliques pouvant absorber (et éventuellement désorber) de l'hydrogène ont été mis en évidence [3].

Dans ces composés, l'hydrogène est stocké dans des hydrures métalliques dans lequel cet élément sera absorbé pour former des composés appelés hydrures. Le plus souvent, le composé hydrure possède aussi un caractère métallique. La réaction d'hydrogénation est réversible en fonction de la pression d'hydrogène et de la température.

La fonction de l'hydrure est décrite globalement par la relation suivante :



Q: l'énergie dégagée

On peut distinguer deux étapes lors de l'hydrogénation :

- Adsorption de la molécule d'hydrogène sur la surface du composé intermétallique (physisorption).
- Dissociation de la molécule d'hydrogène à la surface du composé intermétallique (chimisorption).

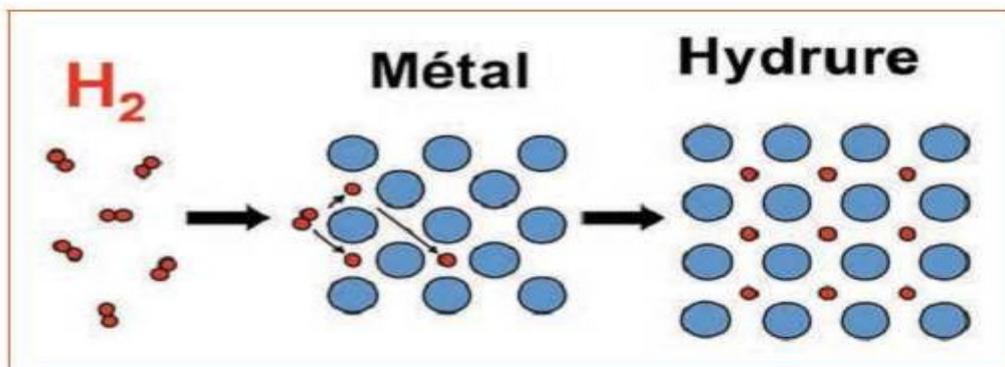


Figure I.1 : Dissociation de l'hydrogène en surface, diffusion dans le métal et formation de l'hydrure métallique [3]

I.2.1.1. Pourquoi les hydrures métalliques ?

Les hydrures métalliques ou éponges à hydrogène sont des alliages ayant la capacité d'absorber spontanément l'hydrogène qui est ensuite restitué en chauffant le composé. La plupart des éléments métalliques forment des hydrures, mais les métaux les plus favorables au stockage de l'hydrogène doivent satisfaire aux critères suivants :

- Une grande capacité d'absorption de l'alliage,
- Une faible pression d'équilibre pour une température voisine de la température ambiante,
- Un enthalpie de formation exothermique est peu élevée,
- Une vitesse de la réaction rapide, car le cas contraire conduit à un chargement incomplet en hydrogène, donc diminution de la capacité de stockage,
- Une bonne résistance au vieillissement
- Coût du métal ou de l'alliage utilisé modéré.

L'intérêt de stocker l'hydrogène sous pression réside dans le fait que l'on possède une grande maîtrise de la technologie et que le remplissage est très rapide.

I.2.2 Les hydrures ternaires de type pérovskite

Une équipe de physiciens des matériaux a exploré la «branche» pérovskite des hydrures, soit ceux qui reposent sur une même base cristalline. Les membres de cette catégorie d'hydrures ressemblent à leurs cousins composés à partir de l'oxygène, les oxydes pérovskites, qui sont couramment utilisés dans des domaines comme l'électronique, le magnétisme, la luminescence ou encore le photovoltaïque. Ces nouveaux hydrures ouvrent la voie à de multiples applications du fait notamment de la simplicité de leur structure cristalline. Ces nouveaux composés devraient rapidement pouvoir être utilisés dans la fabrication d'électrolytes solides (piles, batteries) grâce à leur particularité structurale. Récemment, des scientifiques sont parvenus à substituer, dans une composition, de l'oxygène par du boro-hydrure, une petite molécule composée de bore et de quatre atomes d'hydrogène (BH₄). Ils ont ainsi augmenté la densité en hydrogène extrême du composé et rendu possible le stockage d'une très grande quantité d'énergie. La figure I.2 donne vision atomique de la structure d'un cristal de pérovskite

$AB(AB_4)_3$, où la substitution par la molécule BH_4 permet la formation de la molécule d'hydrogène et sa dynamique structurale favorise le passage des ions mobiles. Un grand nombre d'éléments chimiques peut être placé sur les sites A (en vert) et B (en bleu) dans la structure afin de modifier les propriétés physico-chimique [4]. C'est une nouvelle famille d'hydrures multifonctionnels qui apparaît, une famille qui répond largement aux normes internationales en vigueur pour le stockage d'énergie mobile.

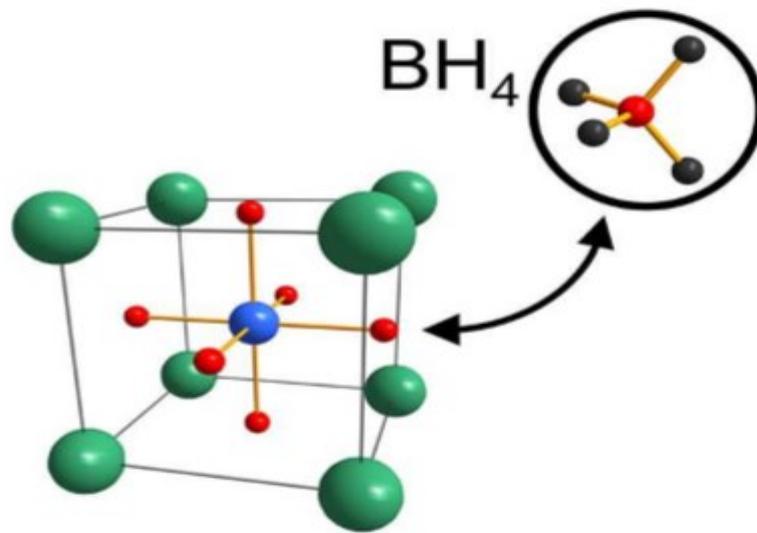


Figure I.2 : Vision atomique de la structure d'un cristal de pérovskite $AB(AB_4)_3$. [4]

Il est bien connu que pour tous les hydrures de type pérovskite, $M_1M_2H_3$, les liaisons M_1-H et M_2-H ont plutôt un caractère ionique, même si le caractère covalent reste encore présent pour certaine liaison M_2-H , en raison de la courte distance M_2-H par rapport à la distance M_1-H . C'est le cas des hydrures de type pérovskite : $NaMgH_3$ et $RbCaH_3$. D'autre part, il faut préciser que l'croissement du caractère covalent est plus important dans le cas où M_2 est un élément de transition, c'est le cas des hydrures $CaNiH_3$ et $SrPdH_3$. Par conséquent, $CaNiH_3$ et $SrPdH_3$ possèdent une énergie de formation ΔE_H plus grande que celle de $NaMgH_3$ et $RbCaH_3$, comme le montre la Figure I.3. Nous précisons aussi que les hydrures de type pérovskite ont une énergie de cohésion plus faible que celle des oxydes de type pérovskite.

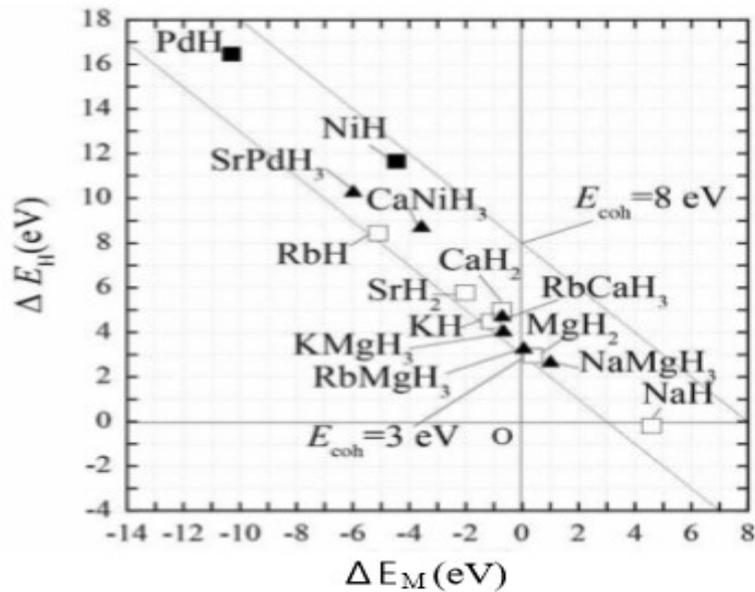


Figure I.3 : Diagramme de l'énergie de formation des hydrures métalliques [4]

I.2.3 La structure pérovskite

Les matériaux possédant une structure pérovskite suscitent un grand intérêt en raison de leurs propriétés électriques, magnétiques et de leur comportement optique. Ces propriétés sont sensibles à la température, la pression et aux changements de phase. La structure pérovskite est la structure adoptée par le minéral du même nom, CaTiO₃. Cette structure usuelle a donné son nom à un type structural adopté par de nombreux matériaux synthétiques de type ABX₃.

La pérovskite idéale (ou "aristo type" selon la terminologie de Megaw) est cubique simple et appartient au groupe d'espace mmP_3 . Elle est décrite par un réseau formé d'un empilement tridimensionnel d'octaédres BX₆ reliés entre eux par des atomes X pontant comme le montre la Figure I.4

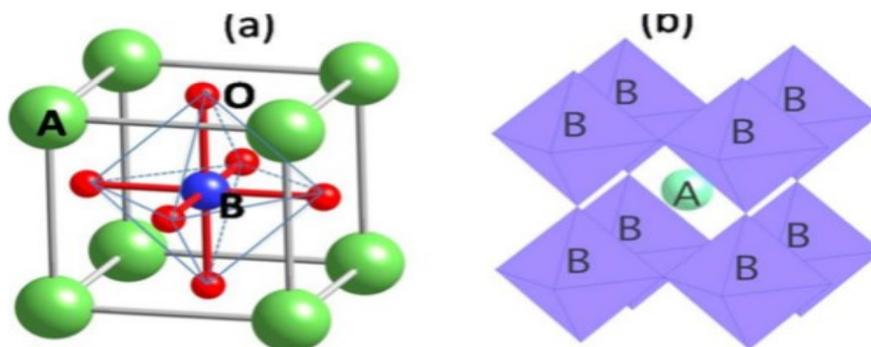


Figure I.4 : Modèle de structure d'une pérovskite idéale [5]

Ces composés possèdent un motif d'une molécule par maille ($Z = 1$). Le motif cristallographique de la pérovskite ABX_3 contient 5 atomes. Le cation A, généralement assez gros et peu chargé (mono ou divalent), a une coordinence de 12 dans ce réseau cristallin. Le cation B de coordinence 6 est un cation plus petit, di ou trivalent. L'anion X est généralement soit un oxygène soit un halogène. On peut également le trouver sous forme d'hydrure H^- . Spécifiquement, un cation B donné est séparé de ses six proches voisins par une distance de seulement $a/2$ où a est le paramètre du cube. Cette liaison est beaucoup plus étroite que celle reliant chaque atome A à ses douze voisins X ($d_{A-X} = a\sqrt{2}/2$) [5].

Si les cations A et B sont de tailles relativement proches et le cation A suffisamment petit, les composés ABX_3 ainsi formés auront une structure anti pérovskite. Cette structure est obtenue en inter changeant les sites de A et B, le cation monovalent prenant alors la place au centre de l'octaèdre.

En fonction du choix de l'origine, il ya deux façons de décrire la structure. Dans la première, A se trouve à l'origine, dans la position 1a (0, 0, 0), B se trouve au centre du cube, dans la position 1b (1/2, 1/2, 1/2) et les atomes X se trouvent au milieu de chaque face, dans la position 3c (0, 1/2, 1/2) (Figure III.4 (a)). Dans la deuxième façon, l'origine est déplacée d'un vecteur (1/2, 1/2, 1/2), ce qui amène A à occuper la position 1b (1/2, 1/2, 1/2), B la position 1a (0, 0, 0) et les atomes X se trouvent au milieu de chaque arête, dans la position 3c (0, 1/2, 1/2) ((Figure I.5(b)).

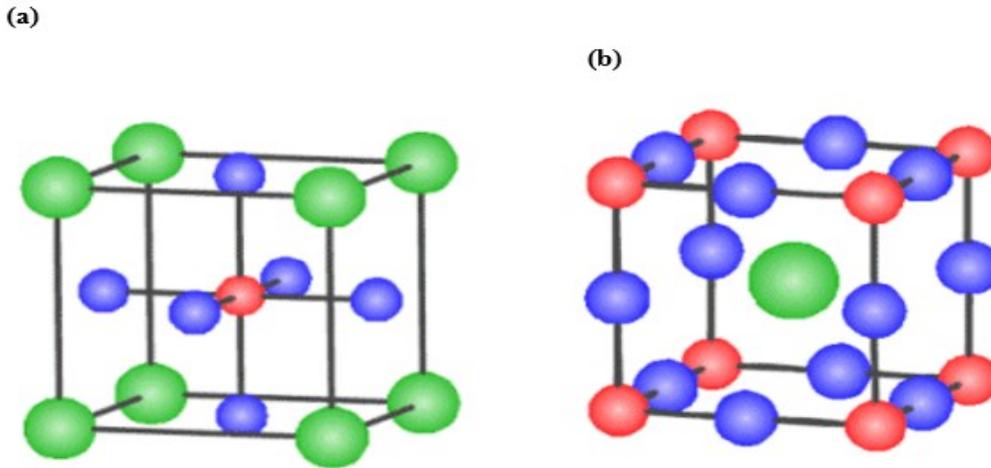


Figure I.5 : Maille élémentaire de la structure pérovskite ABX3

Entre ces deux extrêmes, de nombreuses pérovskites déformées (ou "hettotypes" selon Megaw) sont connues. Elles ont une symétrie plus basse que la structure idéale. Les plus usuelles sont caractérisées soit par un changement de position du cation dans l'octaèdre soit par l'inclinaison ou la distorsion des octaèdres.

On distingue généralement deux types pérovskites suivant l'occupation des sites A et B :

- Les pérovskites simples dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation (BaLiH_3 , CaLiH_3 , SrLiH_3 , KMgH_3 , BaTiO_3 , KNbO_3 , CaTiO_3 , ...)
- Les pérovskites complexes dont l'un/ ou les deux sites A ou B est /ou sont occupés par différents types de cations ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$, ...)

Pour une structure pérovskite idéale, les ions sont tangents entre eux et les octaèdres BX_6 sont alors parfaitement alignés et forment un réseau tridimensionnel non déformé de symétrie cubique. Goldschmidt a défini un facteur géométrique quantitatif, appelé facteur de tolérance t ou facteur de Goldschmidt [6] et qui quantifie l'écart à la structure idéale lorsque $t \neq 1$.

$$t = \frac{(R_X + R_A)}{\sqrt{2}(R_X + R_B)} \dots \dots \dots (I. 2)$$

Ainsi chaque distorsion de la structure cubique implique un écart de t par rapport à la valeur idéale. On peut donc distinguer plusieurs situations en fonction de la valeur du facteur de tolérance, comme le montre le tableau I-1

Tableau I-1 : Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance [7, 8]

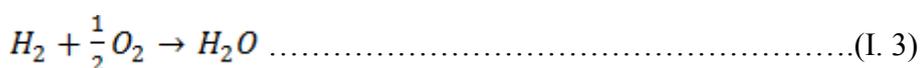
t < 0,75 Ilménite	0,75 < t < 1,06 Pérovskite			t > 1,06 Hexagonal
	0,75 < t < 0,96 distorsion orthorhombique	0,96 < t < 0,99 distorsion rhomboédrique	0,99 < t < 1,06 Cubique	

I.2.4. Stockage à bord des véhicules :

Les avantages qu'offre l'hydrogène le rendent intéressant pour les applications automobiles. Plusieurs fabricants automobiles sont en mesure de développer des réservoirs d'hydrogène à base d'hydrure métallique. L'hydrogène à bord peut alimenter soit un moteur à combustion interne ou une pile à combustible. L'utilisation de l'hydrogène comme carburant des automobiles permet l'intégration de nouvelles technologies (automobile à pile à combustible par exemple) plus rentables et plus efficaces. Le rendement d'une voiture alimentée par une pile est deux fois supérieur à une voiture à moteur de combustion interne. Il est de 50 % pour une voiture à pile et de seulement 25 % pour une voiture à combustion interne. [9] Les réservoirs d'hydrure métallique à bord des véhicules devraient offrir cependant certaines performances avant de pouvoir les intégrer complètement dans le domaine du transport (automobiles). D'une part, ils doivent avoir une capacité gravimétrique la plus élevée possible pour pénétrer une autonomie suffisante des automobiles. Selon le Département of Energy (DOE) des États-Unis, cette capacité devrait atteindre 5 %. D'autre part, le temps de chargement des réservoirs complètement vides et à température ambiante (25 C°) devrait être moins de 5 minutes.

I.2.5 Stockage de l'hydrogène par voie solide-gaz

La combustion du dihydrogène, comme le montre l'équation ci-dessous, est non polluante et très énergétique :



Avec $\Delta H^\circ = -120.4 \text{ KJ.mol}^{-1}$

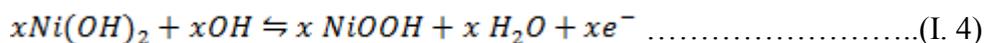
Son utilisation comme carburant dans un avenir proche est donc envisagée. Deux problèmes majeurs restent toutefois à surmonter : les méthodes de synthèse actuelles sont soit polluantes (craquage d'hydrocarbures), soit d'un rendement trop faible (électrolyse de l'eau) pour produire du dihydrogène en quantité suffisante. De plus l'hydrogène est un gaz dangereux car il est explosif en présence d'air. Son stockage sous forme d'hydrure métallique permet d'apporter une réponse à ce dernier problème : l'hydrogène lié chimiquement au métal ne peut plus réagir spontanément avec l'air. Ce type de stockage présente aussi l'avantage d'une grande capacité volumique de stockage, proche de celle de l'hydrogène liquide.

Afin de pouvoir absorber et désorber de l'hydrogène pour des applications courantes (carburant automobile), la pression d'équilibre doit être proche de la pression atmosphérique à la température ambiante et les cinétiques d'absorption doivent être assez élevées. Aujourd'hui, ce sont des intermétalliques dérivés de LaNi_5 qui présentent le meilleur accord avec ce cahier des charges. Toutefois, les travaux actuels s'orientent vers la recherche de matériaux plus légers (pour améliorer la capacité massique) et moins coûteux [10].

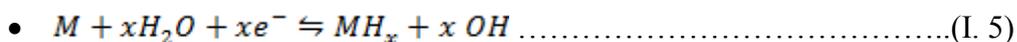
I.2.6 Stockage électrochimique de l'hydrogène

Jusqu'à présent, seule la voie solide/gaz a été largement évoquée pour insérer de l'hydrogène dans des métaux. Or il est aussi possible de former les hydrures par voie électrochimique. Cette technique est notamment utilisée dans les accumulateurs «Ni-MH» (nickel-métal hydrure) où les réactions sont :

- à l'électrode positive :



- à l'électrode négative :



- Cette réaction se fait par échange d'atomes d'hydrogène sans passage par l'état gazeux.
-

I.3 Intérêt fondamental des hydrures

- Un intérêt fondamental réside dans l'étude des hydrures dans la mesure où l'hydrogène modifie les propriétés physiques de la matrice hôte dans laquelle il s'insère [11]. Par exemple,

L'insertion de H induit la supraconductivité dans les matrices des alliages du palladium avec les métaux nobles [12]. Par opposition, l'hydrogène détruit la supraconductivité de certains intermétalliques comme le cas des phases de Laves de composition.

Par ailleurs, l'hydrogène modifie les propriétés magnétiques des sous-réseaux métalliques de la matrice hôte. Ceci est observé en particulier dans les systèmes RE_xT_y à base d'éléments de terres rares (RE) à électrons 4f et d'éléments de transition T de la série 3d (T = Mn, Fe, Co, Ni) à électrons localisés. L'insertion de l'hydrogène a d'une part, un effet de pression négative sur la maille favorisant la localisation des moments magnétiques des éléments de transition et conduit d'autre part, à des effets chimiques importants.

Les premières études théoriques ont commencé dans les années 50, par les travaux de Friedel sur l'écrantage de l'hydrogène et les enthalpies de dissolution de l'hydrogène dans les métaux nobles [14]. D'autres travaux ont suivi, jusqu'à la fin des années 1970, étudiant l'insertion de l'hydrogène dans les métaux simples dans le cadre du modèle du Jellium [15, 16].

Ces différents travaux ont montré que la théorie de la réponse linéaire n'est pas suffisante pour traiter la perturbation forte introduite par le potentiel coulombien du proton, c'est-à-dire celui de l'atome d'hydrogène. Les premiers calculs ab-initio de structure électronique des hydrures d'intermétalliques ont été effectués au début des années 1980 [17]. Ces études sont basées sur deux modèles distincts :

- a) le modèle protonique où l'hydrogène cède son électron et participe au remplissage de la bande de conduction, le niveau de Fermi devient décalé vers les plus hautes énergies
- b) le modèle anionique où le remplissage des bandes associées aux états s de l'hydrogène est situé à basse énergie et conduit à un dépeuplement de la bande de conduction du métal. Le niveau de Fermi est déplacé vers les plus basses énergies.

A partir des résultats obtenus, il est possible de conclure que les deux modèles sont primitifs pour décrire ces systèmes. Depuis, des progrès importants ont accompagné la compréhension des modifications de la structure électronique apportées par l'hydrogène. Les effets principaux sont associés à :

- (i) l'expansion (ou dans quelques cas particuliers la contraction) de la maille, parfois accompagnée de changements structuraux qui modifient la symétrie des états et les largeurs de bandes.
- (ii) la stabilisation des états du métal par formation de bandes liantes métal-H. Cette interaction est importante pour déplacer les états vides du métal en dessous l'énergie de Fermi.
- (iii) les interactions H-H additionnelles dans les hydrures possédant plus de 2 atomes d'hydrogène par maille élémentaire induisent de nouvelles structures à basse énergie dans la densité d'états.
- (iv) la présence d'électrons supplémentaires apportés par les atomes H et la différence entre ce nombre d'électrons et le nombre de nouveaux états conduisent au déplacement du niveau de Fermi dans la matrice hôte.

Alors que le premier facteur a un effet négatif sur la stabilité puisqu'il conduit à la décohésion du composé, les facteurs (ii) et (iii) contribuent à la stabilité du système ; le rôle du quatrième facteur est stabilisateur seulement dans le cas où l'énergie de Fermi de l'hydrure se déplace vers les plus basses énergies.

II.4 Application et potentialité des hydrures

De par le stockage de l'hydrogène dans les intermétalliques de nombreuses applications industrielles utilisent les hydrures. La première remonte aux années 1980 avec la commercialisation des détecteurs à incendies à base d'hydrures, systèmes globalement répandus aujourd'hui [18].

I.4.1 Machines thermodynamiques à hydrures

L'absorption (ou désorption) de l'hydrogène par un alliage constitue une réaction exothermique. Il devient possible, par suite, de transformer de la chaleur en énergie chimique puis de convertir cette dernière en travail ou en chaleur. A cette fin, deux hydrures ayant des caractéristiques d'absorption différentes sont couplés. Dans ces machines où l'hydrogène est le

seul fluide de travail, l'énergie thermique est transférée d'une source chaude et d'une source froide vers une température intermédiaire. Ce concept thermodynamique date de l'année 1970 où il a été promu par Terry [19]. Orgaz et Dantzer ont étudié l'assortissement des meilleurs couples pour satisfaire les niveaux de température requis pour différents types de machines [20]. Par ailleurs, la société JPL en collaboration avec la NASA a développé un compresseur énergétique à base d'hydrures. Ce système permet de refroidir un appareillage optique dans l'espace sans perturbation mécanique [21].

Le dispositif fonctionne en se servant de deux intermétalliques : (1) ZrNi pour absorber l'hydrogène produit par évaporation de l'hydrogène liquide, et (2) LaNi₅ où le nickel est substitué par l'étain pour assurer la fonction de compresseur.

I.4.2 Applications en électrochimie

Les cellules électrochimiques présentent aussi un autre mode de production de l'énergie par l'hydrogène comme dans le cas des batteries d'hydrures de Nickel (Figure I.6).



Figure I.6 : Exemples de format de batteries Ni-MH, vendues dans le commerce [22]

Ces dernières, découvertes dans les années 1970 [23, 24], sont couramment utilisées aujourd'hui dans des applications grand public telles que l'électronique portable. La recherche se focalise sur les choix des hydrures pour l'électrode négative de ces batteries. De nombreuses propriétés restent à affiner: tenue à la corrosion, rapidité d'activation, décrépiation, tenue en cyclage, etc..

I.4.3 Autres applications

Les hydrures peuvent être utilisés comme capteurs dus à la variation des propriétés du composé hôte au cours de l'absorption-désorption d'hydrogène. La société JPL a commercialisé

un interrupteur basé sur la variation de la conductivité thermique de l'hydrogène gazeux en équilibre avec un intermétallique [25]. Un aperçu des différentes applications technologiques des hydrures est présenté dans la référence [26].

Références

- [1] M. Adel F. Al Alam, « Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures électronique et magnétique et de liaison chimique des Hydrures d'Intermétalliques ». Université Bordeaux I (2009)
- [2] T. Graham, Phil. Trans. Roy. Soc., 156 (1866) 399.
- [3] “Hydride Information Center”, site de Sandia National Laboratories [En ligne].
- [4] A. Tissot, H. Hagemann, T.R. Jensen, L. Smrčok, R. Černý, Structure and properties of complex hydride perovskite materials, Nature Communications, 5, 5706 – Published online 10
- [5] P. Coppens and V. Eibschutz, Acta Crystallogr. 19, 524 (1965).
- [6] V.M. Goldschmidt. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. VII, VIII 1927/1928.
- [7] M. Marezio, J. P. Remeika, and P. D. Dernier, Acta Crystallogr., Sect. B : Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 26, 2008 (1970).
- [8] P. Coppens and V. Eibschutz, Acta Crystallogr. 19, 524 (1965).
- [9] Thèse de Doctorat, Mathieu PASTUREL, Modification par hydruration des propriétés structurales et physiques des intermétalliques CeTX (T = Mn, Ni, Cu ; X = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) 2004.
- [9] M. PASTUREL, thèse « Modification par hydruration des propriétés structurales et physiques des intermétalliques CeTX (T = Mn, Ni, Cu ; X = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) », (septembre 2004).
- [10] Y. Fukai, The Metal-Hydrogen System, Springer Series in Materials (1993).
- [11] B. Strizker et H. Wuhl, Topics in Applied Physics : Hydrogen in Metals II 29, Springer Verlag (1978).
- [12] V. A. Marchenko et V. M. Polovov, J. Exp. Theor. Phys 51, 535 (1980).
- [13] J. Friedel, Phil. Mag. 43, 153 (1952).
- [14] Z. D. Popovic et M. J. Scott, Phys. Rev. Lett. 33, 1164 (1974).
- [15] Z. D. Popovic, M. J. Scott, J. P. Carbotte et G. R. Piercy, Phys. Rev. B 13, 590 (1976).
- [16] M. Gupta, J. Less-Common Met. 88, 221 (1982).
- [17] J. M. Welter, J. Less-Common Met. 104, 251(1984).

- [18] L. E. Terry, United States Patent 4055962 (1977).
- [19] E. Orgaz et P. Dantzer, *J. Less-Common Met.* 131, 385 (1987).
- [20] B. D. Freeman, E. L. Ryba, R. C. Bowman Jr. et J. R. Phillips, *Int. J. Hydrogen Energy* 22, 1125 (1997).
- [21] W. Guoliang, L. Rengui, Z. Chunbo, C. C. Chan, 2008 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference, VPPC 2008, art. No 4677793.
- [22] M. Earl et J. Dunlop, *COMSAT tech. Rev.* 3, 437 (1973).
- [23] H. Ewe, E. W. Justi et K. Stephan, *Energy Conversion* 13, 109 (1973).
- [24] M. Prina, J. G. Kulleck et R. C. Bowman Jr., *J. AlloysComp.* 330-332, 886 (2002).
- [25] G. Sandrock et R. C. Bowman Jr., *J. AlloysComp.* 356-357, 794 (2003).
- [26] Thèse de Doctorat, Mathieu PASTUREL, Modification par hydruration des propriétés structurales et physiques des intermétalliques CeTX (T = Mn, Ni, Cu ; X = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) 2004.

Chapitre II
Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)
et la méthode FP- LAPW

II.1. Introduction

Avec le début du vingtième siècle, les lois de la mécanique classique mise en œuvre par Isaac Newton ne permettent plus de décrire le comportement de petites particules [1], telles que les électrons, les noyaux... Afin de résoudre ce problème, la mécanique quantique est apparue permettant ainsi de calculer, et par suite de comprendre, les propriétés physiques et chimiques des systèmes atomiques et moléculaires. En fait, ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein du système et leur évaluation se fait à l'aide de méthodes et d'outils numériques. Ces dernières sont maintenant au cœur de très nombreuses études en chimie, physique, sciences des matériaux et même en biologie. Cet essor remarquable est sans aucun doute dû à la conjonction de deux faits : i) la mise au point de nouvelles théories et méthodologies permettant des simulations prédictives sur des systèmes réalistes, ii) l'essor formidable des moyens informatiques.

Les méthodes de calculs quantiques se basent sur divers formalismes mathématiques dans lesquels il s'agit d'appliquer l'équation de Schrödinger en prenant en compte toutes les interactions entre les particules constituant les systèmes étudiés. L'impossibilité d'atteindre les solutions de cette équation a incité les chimistes et les physiciens théoriciens (Kohn, Sham, Fermi, Born Oppenheimer, Hartree...) à développer un ensemble de méthodes se basant sur des formalismes mathématiques afin d'obtenir les observables de la mécanique quantique: tout progrès dans ces connaissances dépend essentiellement de l'élaboration de techniques d'approximation fiables.

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT (pour Density Functional Theory) forme aujourd'hui l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) autant en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas [2] et Enrico Fermi [3] à la fin des années 1920. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham [4,5] pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

II.2. Equation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger est l'équation fondamentale de la physique quantique, au même titre que le principe fondamental de la dynamique pour la physique classique. Elle exprime la conservation de l'énergie en termes quantiques.

L'équation de Schrödinger donnée par cette équation :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II.1})$$

Avec

$$\hat{H} = T_n + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} + T_e \quad (\text{II.2})$$

H : Opérateur Hamiltonien exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatique d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (noyaux, électrons).

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N) \quad (\text{II.3})$$

Ψ : représente la fonction d'onde totale du système.

T_n et T_e : représentent respectivement l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie cinétique des électrons.

$$T_n = -\sum_k^M \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2 \quad ; \quad T_e = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \quad (\text{II.4})$$

V_{ee} : l'énergie potentielle répulsive entre les électrons.

$$V_{ee} = \sum_{i < j} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.5})$$

V_{ne} : l'énergie d'attraction électrons-noyaux.

$$V_{ne} = -\sum_{i < k} \frac{Z_k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (\text{II.6})$$

V_{nn} : l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

$$V_{nn} = \sum_{i < j} U(\vec{R}_i, \vec{R}_j) = \sum_{i < j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.7})$$

La solution de l'équation (II-1) revient à la résolution d'un problème à N corps. Mais Comment résoudre le problème à plusieurs corps ? Autrement dit, comment obtenir à partir de l'équation de Schrödinger les énergies les plus basses, c'est-à-dire le fondamental ? Il est impossible de répondre à cette question sans faire une série d'approximation. Il faut donc chercher une approximation supplémentaire. Par chance, la masse des noyaux et des électrons va nous permettre de justifier une approximation très utile qui est l'approximation de Born Oppenheimer.

II.4. Approximation de Born Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [6], suppose que l'on peut découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, partant du simple constat que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux et que leur mouvement est beaucoup plus rapide, une première approximation prend en compte une évolution des électrons dans un potentiel créé par des Atomes fixes [7]. La fonction d'onde nucléaire s'écrit :

$$\Psi_n(\vec{R}) = \Psi_n(\vec{R}) \Psi_e(r, \vec{R}) \quad (\text{II.9})$$

L'hamiltonien réduire à un hamiltonien électronique :

$$H_{total} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}$$

Ce qui permet l'élimination de nombreux termes de l'équation de Schrödinger. En outre, tous les termes de l'hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés.

L'énergie totale est la somme des contributions électroniques et des noyaux. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à permettre la résolution de l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree [8].

II.3 Approximation de Hartree-Fock

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est incomplètement décrit. Ainsi peut-on présenter la différence entre l'énergie du système multiélectronique réel et celle obtenue dans l'approximation de Hartree comme celle qui représente le restant des interactions électroniques. Une des interactions manquantes est l'échange. C'est l'effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité

$$\Psi(r_1, \dots, r_a, \dots, r_b, \dots, r_N) = -\Psi(r_1, \dots, r_b, \dots, r_a, \dots, r_N) \quad (\text{II.8})$$

Dans la quelle ont été interverties les positions de a et de b. $\Psi(r_1, \dots, r_b, \dots, r_a, \dots, r_N)$ est la fonction d'onde du système à N corps résultant du produit de fonctions mono-électroniques. Ceci est parce que les électrons sont des Fermions ($\text{spin} \frac{1}{2}$) et obéissent à une distribution de Fermi-Dirac.

II.5. Principe de la DFT :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory ou DFT) constitue une alternative intéressante aux méthodes post-Hartree-Fock. Depuis les travaux de Hohenberg, Kohn, Sham et Slater dans les années 1960, cette méthode a connu un essor important. Sa "popularité" vient du fait que la DFT permet d'obtenir des résultats de très bonne qualité pour de nombreux systèmes, pour un coût de calcul voisin de celui de la méthode Hartree-Fock. C'est une méthode incontournable pour l'étude de systèmes de grande taille. La grandeur fondamentale de la DFT est la densité électronique. La détermination de l'énergie d'un système à N électrons passe par la résolution d'une équation qui ne dépend plus de la fonction d'onde à 3N variables d'espace plus N variables de spin, mais uniquement de la densité électronique. Cette grandeur est définie comme :

$$\rho(r_1) = N \int \dots \int |\Psi(r_1, \sigma_1, r_2, \sigma_2, \dots, r_N, \sigma_N)|^2 dr_2 \dots dr_N d\sigma_1 \dots d\sigma_N \quad (\text{II.10})$$

Elle représente la probabilité de trouver n'importe lequel des N électrons dans l'élément de volume dr_1 , quel que soit son spin, et quel que soit la position et le spin des N-1 autres électrons. L'intégrale multiple représente la probabilité qu'un seul électron se trouve dans dr_1 . Du fait de l'indiscernabilité des électrons, la densité électronique est N fois cette probabilité. On peut noter deux propriétés importantes de $\rho(r)$ qui découlent de la fonction d'onde qui la définit :

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \rho(r) = 0 \text{ et } \int \rho(r) dr = N \quad (\text{II.11})$$

Cette méthode repose sur le théorème de Hohenberg et Kohn[9], qui spécifie que toutes les propriétés d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminées par

sa densité électronique $\rho(\mathbf{r})$: l'énergie apparait alors comme une fonctionnelle de la densité : $E[\rho(\mathbf{r})]$. La difficulté réside donc dans la recherche de cette fonctionnelle $E[\rho(\mathbf{r})]$.

Hohenberg et Kohn [10] ont ensuite étendu le principe variationnel à la densité pour permettre de trouver des solutions approchées : la fonction $\rho(\mathbf{r})$ exacte correspond à un minimum de l'énergie. On peut ainsi rechercher des solutions approchées, en écrivant l'énergie sous la forme suivante :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ne}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.12})$$

Où $T[\rho]$ est l'énergie cinétique, $V_{ne}[\rho]$ est l'énergie potentielle noyaux-électrons, $V_{ee}[\rho]$ est l'énergie potentielle électrons-électrons. Seul le deuxième terme de l'équation II.12 s'exprime aisément. On a, en reprenant les mêmes notations que dans l'équation précédente :

$$V_{ne}[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \int \sum_{\alpha} \frac{-Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \rho(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i \quad (\text{II.13})$$

Les deux autres fonctionnelles $T[\rho]$ et $V_{ee}[\rho]$ sont inconnues. Pour les déterminer, elles sont découpées en contributions connues, facilement calculables, et en contributions dont les expressions analytiques sont inconnues. Ainsi :

$$T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.14})$$

$T_s[\rho]$ est l'énergie cinétique des électrons sans considérer leurs interactions, dont l'expression est

$$T_s[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \Delta_i | \varphi_i \rangle \quad (\text{II.15})$$

$J[\rho]$ représente l'interaction coulombienne et son expression est également explicitement connue

$$J[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (\text{II.16})$$

Le terme $V_{xc}[\rho]$ introduit dans l'équation (II.14) est inconnu : il rend compte de l'échange et de la corrélation électronique provenant de $T[\rho]$ et de $V_{ee}[\rho]$. Il est paramétré par la fonctionnelle choisie. Son expression représente la principale difficulté de la méthode, et de nombreuses solutions ont été proposées.

et la méthode FP- LAPW

Une fois la forme de la fonctionnelle $V_{xc}[\rho]$ définie, le problème est assez semblable à celui du traitement Hartree-Fock. On recherche les orbitales KS (Kohn-Sham) ψ_i en résolvant, par la méthode SCF (champ auto-cohérent), les équations aux pseudo-valeurs propres suivantes

$$\hat{h}_{KS}\psi_i = \varepsilon_{KS}\psi_i$$

Ou

$$\hat{h}_{KS} = -\frac{1}{2}\Delta_i + \sum_{i=1}^N \int \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \rho(r_i) dr_i + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + V_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II.17})$$

Est l'hamiltonien de la particule i .

II.6. Les fonctionnelles de la DFT

La première fonctionnelle propre-DFT ayant permis la résolution du problème est l'approximation locale (LSDA : local spin Density approximation). Elle est en fait basée sur des idées de Félix Bloch considérant une statistique de Fermi d'un gaz d'électrons uniforme pour exprimer l'échange. Ces développements ont été ensuite étendus à la prise en compte de la corrélation.

II. 7. Approximation de la densité locale (LDA)

En 1965, Kohn et Sham [11] proposent l'approximation de la densité locale (LDA), où ils supposaient que la variation de la densité électronique est suffisamment lente pour qu'elle soit celle d'un gaz localement homogène avec une énergie donnée par :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] dr^3 \quad (\text{II.18})$$

Ou $\varepsilon_{xc}^{hom}(n)$ est la densité d'énergie d'un gaz homogène d'électrons de densité n autour de chaque point r . On remplace le système réel par un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(r)$.

La fonction $\varepsilon_{xc}^{hom}(n)$ peut être décomposée en une contribution d'échange $\varepsilon_x^{hom}(n)$ et de corrélation $\varepsilon_c^{hom}(n)$. La contribution d'échange se calcule à partir de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac.

Pour l'énergie de corrélation, des valeurs sont disponibles via les calculs de Monte Carlo quantiques établis par Ceperley et par Ceperley et Alder dont les résultats peuvent être interpolés afin d'obtenir une forme analytique. Il existe de nombreuses paramétrisations telles que celles de Hedin-Lundqvist, Perdew-Zunger ou Volkov-Wilkes-Nusair.

L'approximation LDA est insuffisante dans certains cas, à savoir la sous- estimation de l'énergie totale dans le cas des structures Fe (cfc) et Fe (hcp), ajouté à cela une mauvaise description des liaisons faibles.

Trouver la fonction $\rho(r)$ n'est pas trivial. Ce travail fait l'objet de nombreuses études qui déterminent les valeurs de ce que l'on appelle la fonctionnelle d'échange et corrélation. Les premières évaluations précises ont été faites en 1980 par D. Ceperley et B.J. Alder [12] ; et par Hedin-lindqvist (1972) [13]. D'autres travaux tels [14] ou [15] précisent, modifient ou corrigent légèrement ces valeurs. Mais les résultats obtenus en utilisant l'une ou l'autre fonctionnelle sont sensiblement équivalents.

II. 8. Approximation du gradient généralisé (GGA)

La méthode GGA prend en considération l'inhomogénéité de la densité à travers un gradient de la densité. Le terme d'échange corrélation s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int f([\rho(r)], \nabla\rho(r)) dr^3 \text{ (II.20)}$$

F est une fonction de la densité locale et de son gradient. Cette fonction est paramétrisée par la fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof.

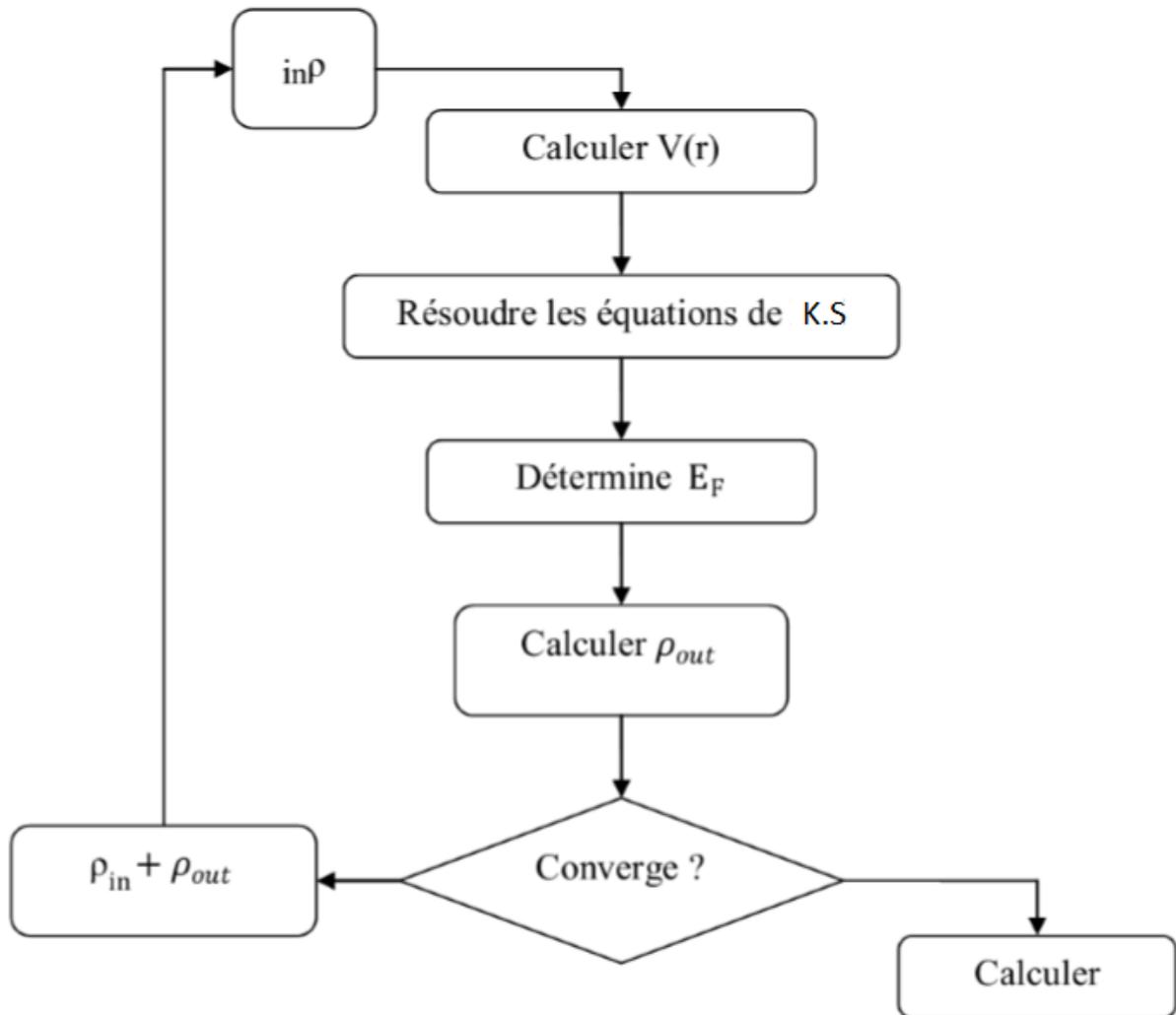


Figure II.1 : Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). [15]

II.9. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater [16] proposa comme base, les fonctions d'ondes planes augmentées (APW) pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT.

La méthode APW est basée sur l'approximation Muffin-Tin (MT) pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux types de régions : des sphères appelées «Muffin-Tin» (I) qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome α de rayon R_α et régions interstitielles (II) (l'espace vide) (figure (II-1)). En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères MT et ondes planes dans la région interstitielle.

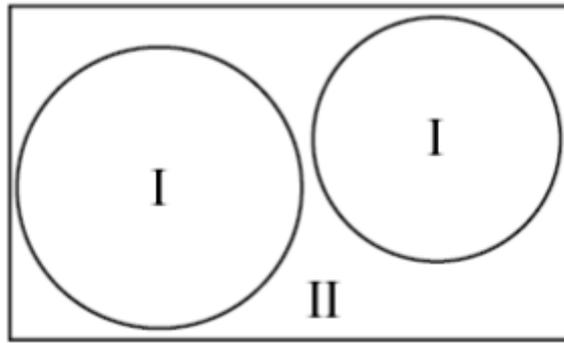


Figure II-2 : Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle (II).

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \in I \\ \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in II \end{cases} \quad (\text{II.20})$$

où A_{lm} et C_G sont les coefficients de développement, Ω est le volume de la maille unitaire.

$U_l(r)$ est la solution radiale de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

$$\left(-\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.21})$$

où E_l est l'énergie de linéarisation et $V(r)$ la composante sphérique du potentiel dans la sphère. Les fonctions radiales définies par l'équation (II-21) sont automatiquement orthogonales à n'importe

quel état du même Hamiltonien qui disparaît aux limites de la sphère comme le montre l'équation suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II.22})$$

où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II-3) et en l'intégrant par partie.

Dans cette méthode, Slater a utilisé l'approximation muffin-tin pour la description du potentiel cristallin. Il a présenté les fonctions de base selon un choix particulier lié au potentiel muffin-tin en montrant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique.

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

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

$$A_{lm} = \frac{4\pi^{-l}}{\Omega^{1/2}U_1(R)} \sum_G C_G j_l(|K + g|R) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.23})$$

R est le rayon de la sphère, et l'origine est prise au centre de la sphère. Donc les A_{lm} sont déterminés par les coefficients des ondes planes C_G et les paramètres de l'énergie E_1 , sachant que ces derniers sont variationnels dans la méthode APW. Les fonctions individuelles qui sont représentées par l'indice G et qui consistent en des ondes planes dans la région interstitielle et en fonctions radiales dans les sphères sont appelées ondes planes augmentées (APW). La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction radiale du fait que les coefficients $lm A$ contiennent le terme $U_1(R)$ au dénominateur. Il est possible de trouver des valeurs de l'énergie E_1 à la surface de la sphère MT pour lesquelles la fonction $U_1(R)$ s'annule, à ce moment les fonctions radiales et les ondes planes seront découplées. C'est le problème de l'asymptote.

Le manque de la liberté variationnelle due à la fixation de E_1 conduit à ce que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation.

Ainsi et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [17] et Andersen [18].

II.10. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

En 1937, Slater [19] a développé la méthode des ondes planes augmentés (APW). Après plusieurs modifications faite par Anderson [20] . Cette méthode devienne la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW). Pour décrire le potentiel cristallin, Slater introduit l'approximation du potentiel Muffin-tin. Ce potentiel est représenté dans Fig. III.1 . Selon cette approximation, le potentiel est sphériquement symétrique à l'intérieur des sphères atomiques du rayon \bar{r}_s [$U(r) = u(|r|)$] et assumé constant à l'extérieur [$U(r) = U_0$] Pour plus de simplification, l'énergie à l'origine calculée peut être choisie de telle façon que U_0 soit nulle $U_0=0$. Donc, le potentiel s'écrit sous la forme :

$$U(r) = \begin{cases} U(r) & \text{pour } r \leq r_0 \\ 0 & \text{pour } r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II.24})$$

Avec $r=|r|$

Avant d'entamer cette nouvelle méthode, en commençant tout d'abord par décrire la méthode (APW) et les motivations derrière le développement de la méthode (FP-LAPW).

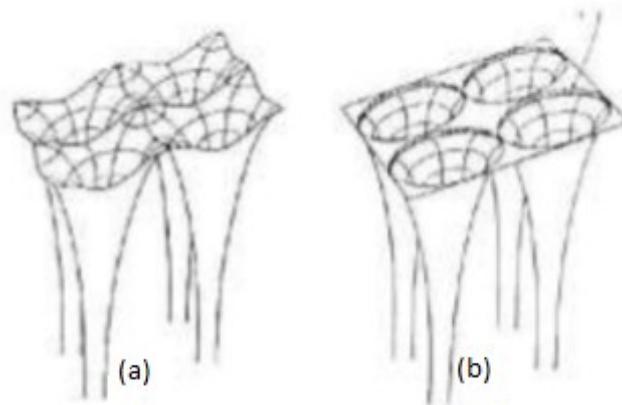


Figure II.3 Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions:(a) potentiel total et (b) potentiel muffin-tin.

II.10.1.Principe de la méthode LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW :LinearizedAugmented Plane Wave), les fonctions de base à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin (MT) sont une combinaison linéaire des fonctions radiales et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Les fonctions sont définies comme dans la méthode APW (II-1), mais l'énergie E_l est fixe et les fonctions doivent satisfaire la condition suivante :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l'(r)] Y_{lm}(r) & r \in I \\ \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in II \end{cases} \quad (\text{II.25})$$

Les fonctions radiales satisfont l'équation :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dU_l}{dr} \right] + \left[\varepsilon - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r) \right] U_l(\varepsilon, r) = 0 \quad (\text{II.26})$$

Tandis que leurs dérivées satisfont l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.27})$$

Les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction U_l , ils sont de la même nature que A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée U_l et de l'énergie E_l .

$$U(r) = U_l(\varepsilon, r) + (\varepsilon - E_l) \dot{U}_l(r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (\text{II.28})$$

où : $O((\varepsilon - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

Avec cette procédure la précision est moins bonne que celle de la méthode APW. Les erreurs introduites dans le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie, sont de l'ordre $(\varepsilon - E_l)^2$, $(\varepsilon - E_l)^4$ respectivement.

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

rapport à la méthode APW. En général, si U_1 est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_1 sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

II.10.2 Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) :

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (II.3)

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II.29})$$

Et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = \dot{r}U_l(r) \quad (\text{II.30})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.31})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ et de l'énergie E_l

$$U_l(E_l, r) = U_l(E, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.32})$$

Où : $O(E-E_l)^2$ représente l'erreur quadratique énergétique. La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E-E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E-E_l)^4$. Malgré cet ordre

d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie.

Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW

Takeda et Kubet de [21] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [22] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

II.11. Le code de calcul Wien2k :

Historiquement, Wien2k a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwartz de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN97, WIEN2K.

Une application réussie de la méthode FP-LAPW est le programme Wien, un code développé par Blaha, Schwartz et Luitz [23]. Il a été appliqué succès pour le gradient du champ électrique [24,25], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [26], les oxydes non ferromagnétiques [27] et même les molécules [28].

Wien2k [29] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le CSHEL SCRIPT. L'usage des différents programmes Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont:

- NN : C'est un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

Chapitre II Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)
et la méthode FP- LAPW

- LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du coeur avec ou sans orbitales locales

- SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

- KGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

- DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

- LAPW0 : Génère le potentiel à partir de la densité.

- LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

- LAPW2 : Calcul les densités de valence.

- LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

- MIXER : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

Références

- [1] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [2] Thomas, L.H. proc. Camb. Phil. Soc. 23 (1927) 542.
- [3] Fermi, E.Z. Phys. 48, 73 (1928). 140
- [4] P. HOHENBERG and W. KOHN. Phys. Rev. B, 136:864, 1964.
- [5] W.Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [6] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [7] S. Goedecker, Phys. Rev. B 47, 9881 (1993).
- [8] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, A. Mineralogist 81, 545 (1999)
- [9]: R.M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics (plenum, new York) (1985)
- [10]: E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1001 (1934).
- [11] J.P. PERDEW et A. ZUNGER : Self-interaction correction to density-functional approximation for many-electron systems. Physical Review B, 23(10) : 5048, 1981
- [12] D.M. Ceperley et B.J. Alder: Ground state of the electron gas by a stochastic method. Physical Review Letters, 45(7):566, 1980.
- [13] L. Hedin and B. I. Lundqvist. J. Phys. C4, 2064 (1980).
- [14] J.P. PERDEW et A. ZUNGER: Self -interaction correction to density-functional approximation for many-electron systems. Physical Review B, 23(10):5048, 1981.
- [15] Perdew, J. P Chevary, J.A. Vosko, S.H, Jackson, K.A., Perderson, M.R., Singh, D.J. and F. Olhais, C. (1992). Phys. Rev. B46, 6671.
- [16] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).

- [17] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [18] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [19] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [20] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [21] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [22] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991)
- [23] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
- [24] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52, 153 (1989).
- [25] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. 75, 3545 (1995).
- [26] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B 42, 2051 (1990).
- [27] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist 81, 545 (1996).
- [28] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 74, 1387 (1995).
- [29] X.-G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F.

Chapitre III

Résultats et Discussion

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous avons concentré notre étude sur le calcul des propriétés structurales, électronique et magnétique du Titanium et ses hydrures TiH_x ($x=1,2$), en utilisant la méthode de calcul (LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Dans la première étape, nous avons déterminés la propriété structurale, électronique et magnétique du Titane pur

Dans la deuxième étape, nous avons procédés à l'insertion de l'hydrogène dans la concentration ($x=1,2$) afin de voir, l'effet de l'atome d'hydrogène sur les propriétés structurales, électroniques et magnétique des Titanium

III.2 Les détails de calcul

Nous avons effectuée les calculs à l'aide du code wien2k (1.2) basé sur la méthode des ondes plans augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la (DFT) pour le calcul des potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé les approximations GGA et LDA parles de Perdew, Brouke et Erzehnof [3]. Dans la région de muffin tin, le développement radial en l du potentiel non-sphérique et de la densité de charge est effectué jusqu' à la valeur = 10. Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres, les fonctions d'ondes dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes avec une coupure $R_{MT} K_{max} = 7$ (où R est le rayon moyen des sphères de muffin tin).

Les fonctions de base, sont développées en des combinaisons de fonctions d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non-chevauchées entourant les sites atomiques (Sphères de muffin-tin) et en série de Fourier dans la région interstitielle.

L'hydrure utilisé dans notre travail est celui d'un métal de transition à savoir le titanium (Ti).

Dans ces calculs, nous avons traité les états de Ti ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) comme électrons de cœur et $4s^2 3d^2$ comme électrons de valence.

Dans le cas des structures NaCl et CaF_2 du titanium Ti et ses hydrures TiH et TiH_2 , nous avons utilisés des rayons de Muffin-tin R_{mt} de 1.8 et 1.0 Å° respectivement pour le Titan et l'hydrogène.

L'objectif de notre travail :

Etude de l'effet magnéto volumique de l'insertion de l'Hydrogen sur les propriétés physiques du Titanium

L'optimisation de la structure de Ti dans la phase NaCl est simple, car on a que le paramètre a de maille, avec un atome par cellule unitée positionné à $(0, 0, 0)$ dans un cubique à face centrée (Figure III.1),

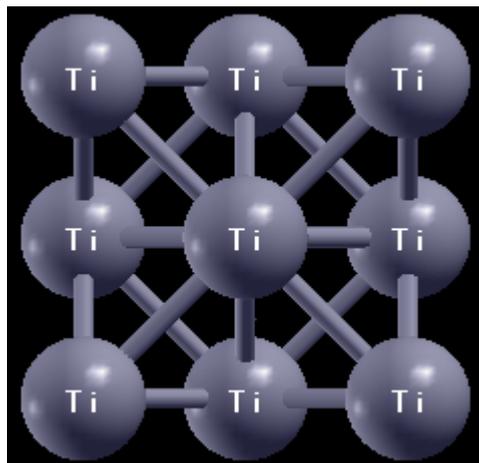


Figure III.1. Structure de Titan à cubique à face centrée

La structure TiH de l'hydrure de Titanium est caractérisée par la présence d'une maille, avec deux atomes dans les deux positions à $(0, 0, 0)$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ dans un cubique à face centrée (Figure III.2).

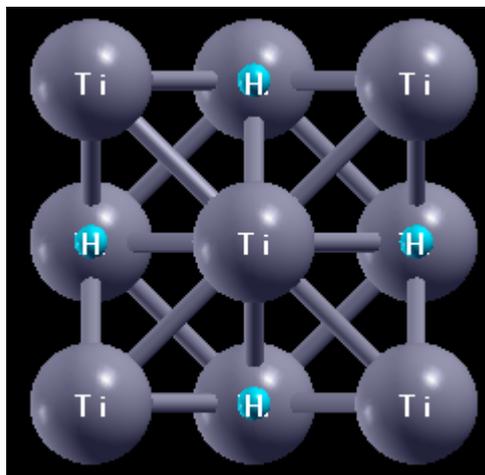


Figure III.2 : Structure cubique à face centrée de Titanium hydrure TiH

La structure dihydride de Titanium TiH_2 est représentée par une maille, avec deux atomes par cellule unité positionnés à $(0, 0, 0)$ pour Ti et deux positionnés pour H et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ a dans un cubique à face centrée (Figure III.3).

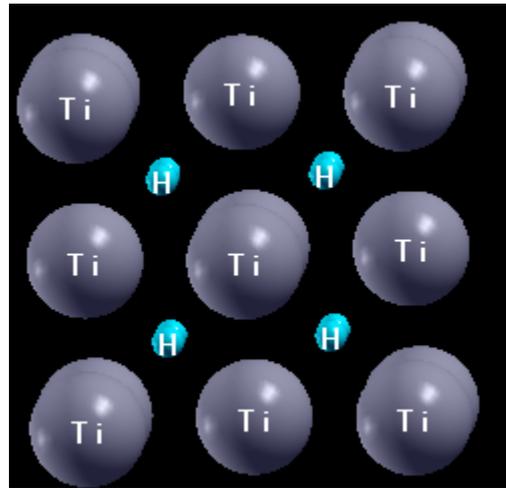


Figure III.3 : Structure cubique à face centrée de Titanium di hydruere TiH_2

L'optimisation de ces structures s'effectue, en calculant l'énergie totale en fonction du volume V . Les paramètres des réseaux à l'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume, par l'équation de Murnaghan [4] donnée par :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{BP}{B}\right)^{\frac{1}{B}} \quad (III.1)$$

La constante du paramètre de maille a à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{tot}(a)$, le module de compressibilité B est déterminé par :

$$B_0 = V \frac{\alpha^2 E}{aV^2} \quad (III.2)$$

III.3 Propriétés structurales

Les propriétés structurales sont obtenues par minimisation de l'énergie totale dépendante du volume du Titane et ses hydrures TiH et **TiH₂** cristallisant dans les structures cubique NaCl et CaF₂ (Figure III.2).

La constante du paramètre de maille *a*, le module de compressibilité *B* et sa dérivée, sont obtenues par fittage non linéaire de l'énergie totale en fonction du volume selon l'équation de Birch Murnaghan [5].

$$E(V) = E_0(V) + \frac{BV}{B''(B'' - 1)} \left[B \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^B - 1 \right] \quad (\text{III.3})$$

Où *E₀* et *V₀* sont l'énergie et le volume à l'équilibre, *B* et *B'* représentent respectivement le module de compressibilité et la dérivée de pression

Dans le tableau (III.1), nos résultats d'optimisation des structures du Titanium Ti et ses hydrures TiH et **TiH₂** calculés par les approximations GGA et LDA sont récapitulés et comparés aux données théoriques [7,8] et expérimentales [9].

Le calcul de la constante du paramètre de maille **a** des matériaux Ti, TiH et TiH₂ avec l'approximation GGA est trouvée presque la même que celle calculée par LSDA.

Pour les valeurs du module de compressibilité **B** obtenue par GGA sont trouvées faibles par rapport à celles trouvées par la LSDA .Elles sont de 7% ,7.5 % et 10 % respectivement pour le Titane Ti, TiH et TiH₂ .

On constate aussi d'après les résultats dressés dans le tableau III.1 que l'insertion de l'atome d'hydrogène dans le Titane a un effet sur le volume de ce dernier.

Cette insertion conduit à une augmentation du volume des hydrures TiH et TiH₂ par rapport au volume du Titanium de 7.5 % et 31 % respectivement ce qui induit l'augmentation du paramètre de réseau.

Egalement les valeurs du module de compressibilité obtenue par GGA sont plus faibles que celles trouvées par la LDA pour Ti, TiH et TiH₂ de 17 %, 17 % et 13% respectivement.

Pour ce qui est de l'effet de l'insertion de l'atome d'hydrogène su le module de compression *B(GPa)* , les résultats montrent une augmentation du module de compression de la phase Fcc TiH et celui de la phase CaF₂ TiH₂ par rapport au module de compression de la phase Fcc du titanium.

Cela peut être interprété comme un durcissement du métal lors de l'introduction d'un H par sa liaison à Ti, malgré l'augmentation du volume

On remarque aussi que l'approximation LDA surestime le module de compressibilité, par contre le GGA le sous estimant.

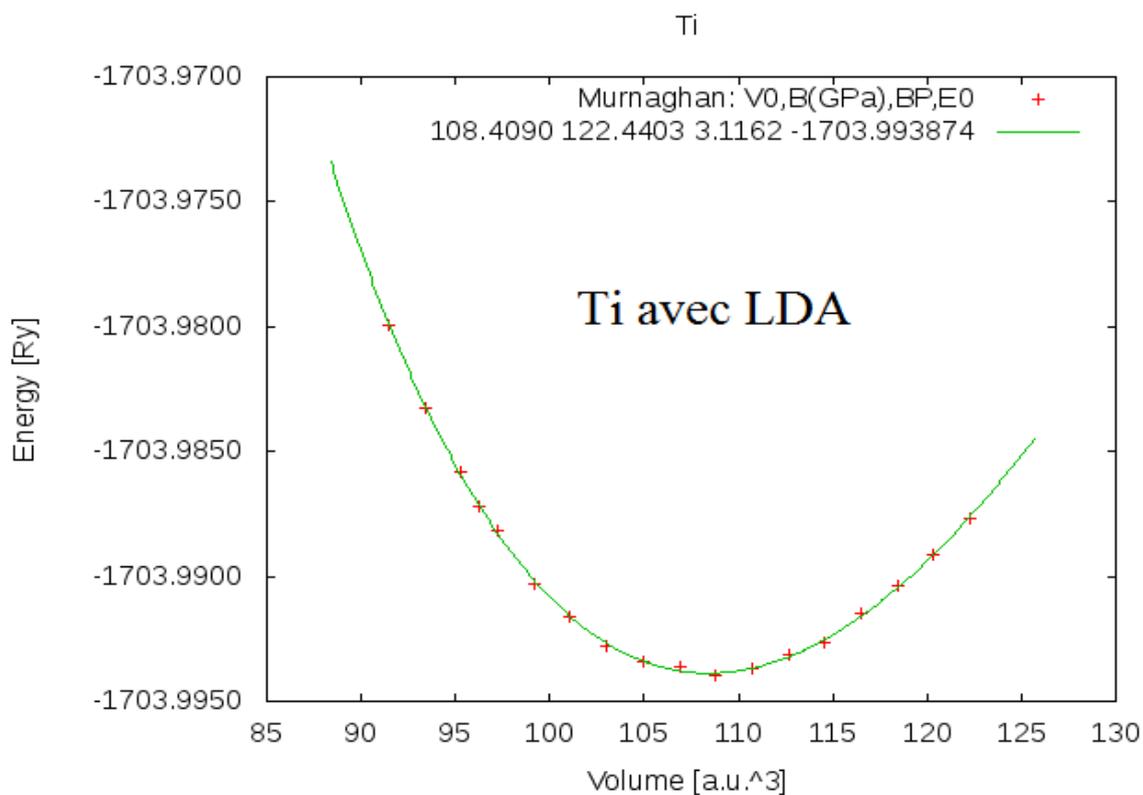
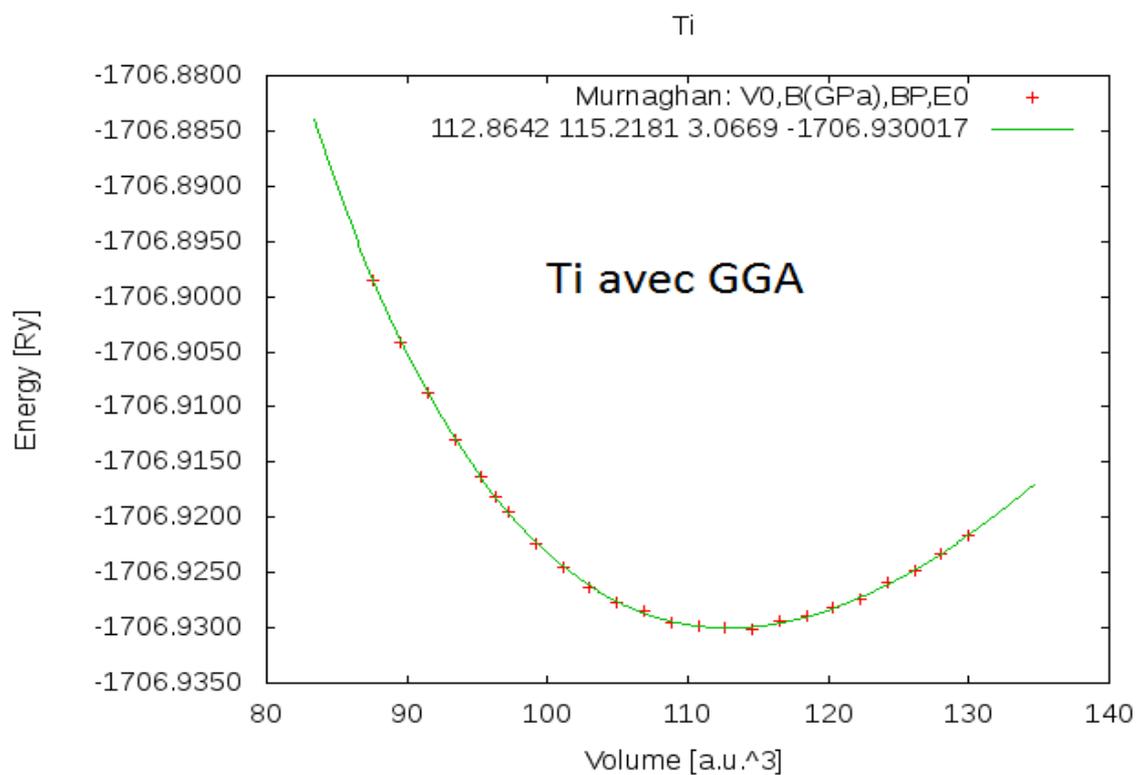


Figure III.4 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du Ti dans la structure FCC avec l'approximation GGA et LSDA.

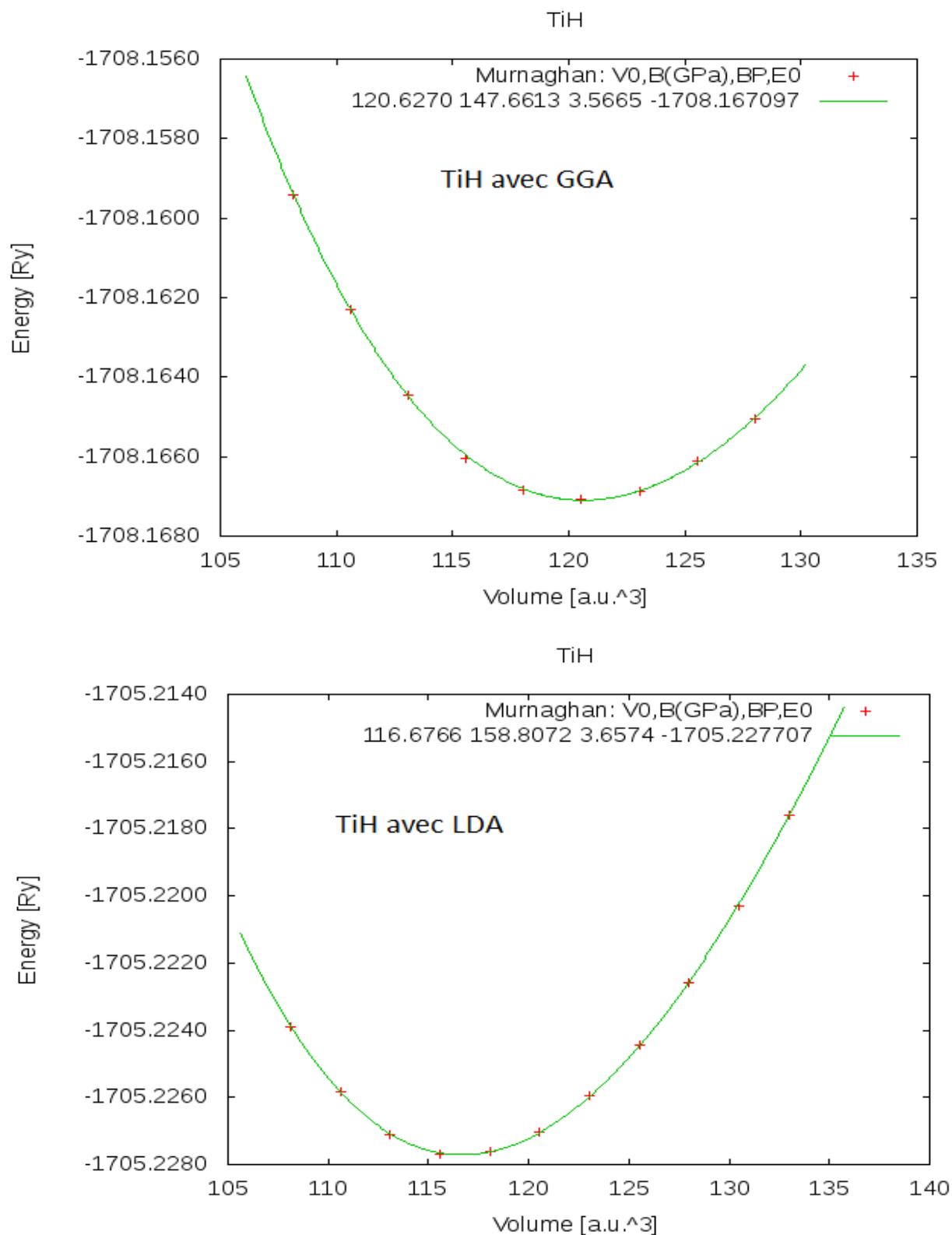


Figure III.5 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du TiH dans la structure FCC avec l'approximation GGA et LSDA.

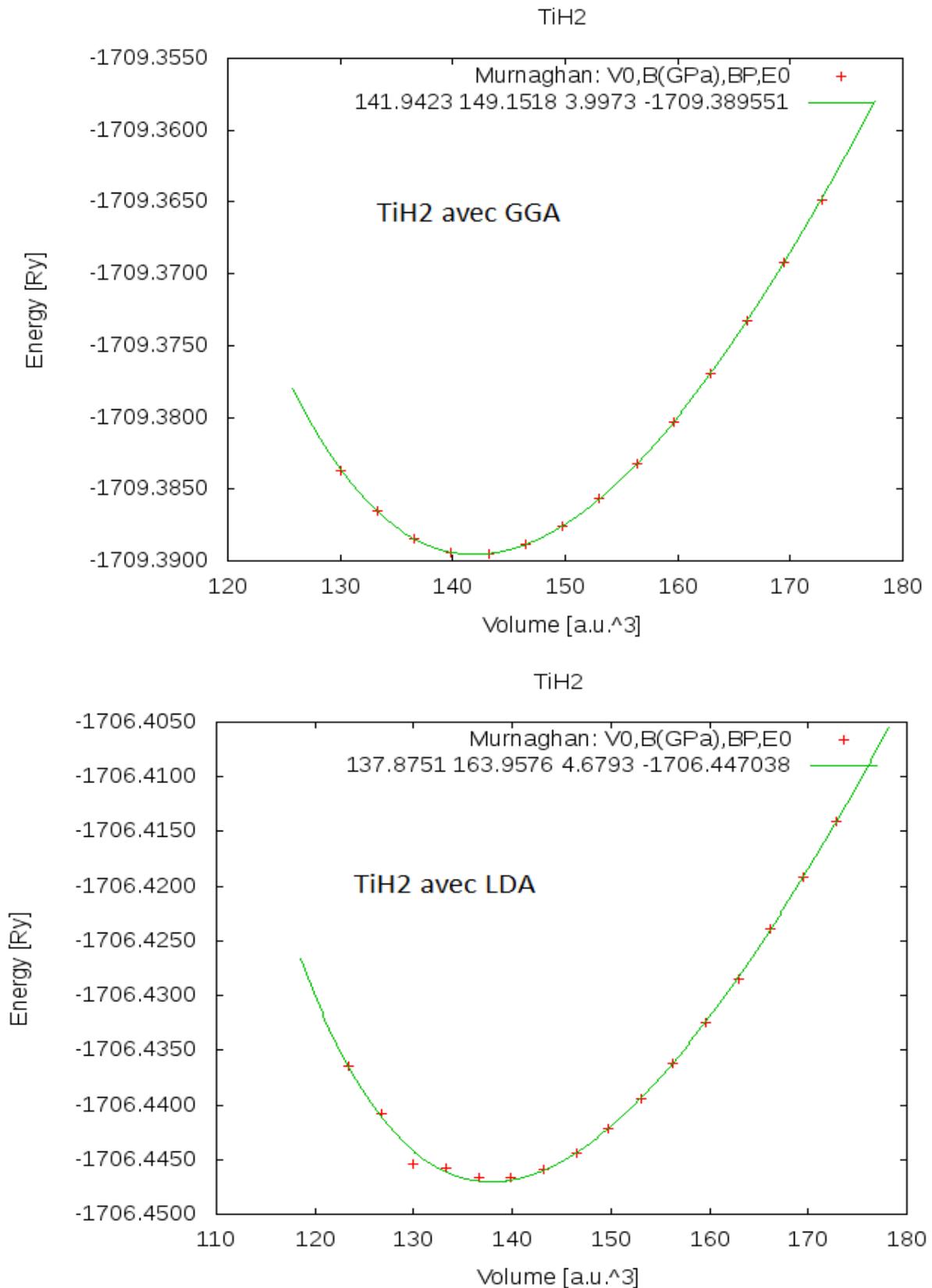


Figure III.6 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du TiH2 dans la structure Fcc avec l'approximation GGA et LSDA

Tableaux III.1 : paramètre du réseau a , module de compression B et sa dérivée B' , pour le matériau Ti, TiH et TiH2

Paramètres Matériaux		Nos Calculs		autres Calculs	Experimental
		GGA	LSDA		
Ti	V	112.86	108.43	96.37	
	$a^0(A)$	4.05	4.00	3.85 ^[a]	-
	$B(GPa)$	115.218	123.269	-	-
	$B'(GPa)$	3.30	4.43	-	-
TiH	V	120.62	116.67	121.57	-
	$a^0(A)$	4.15	4.10	4.16 ^a	4.21 ^d
	$B(GPa)$	147.661	158.807	211 ^b	-
	$B'(GPa)$	3.5665	3.6574	-	-
TiH2	V	141.94	137.81	141.94	147.81 ^c
	$a^0(A)$	4.38	4.33	4.38 ^a	4.44 ^c
	$B(GPa)$	149.151	163.95	-	-
	$B'(GPa)$	3.9973	4.6793	-	-

^aRef ;7 , ^bRef ;8 , ^cRef :9 , ^dRef ;10

III.4 Propriétés Electroniques.

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau. Pour l'étude des propriétés électroniques des matériaux Ti, TiH et TiH₂ cristallisant dans les structures NaCl et CaF₂, nous avons utilisés les deux approximations LSDA, GGA.

III.4.1 structures de bandes

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

Nous avons calculé les bandes d'énergie du Ti, TiH et TiH₂ le long des lignes de hautes symétries de la première zone de Brillouin. La première zone de Brillouin de la structure cubique à faces centrées forme d'un octaèdre tronqué. L'espace du réseau réciproque est caractérisé par des points de haute symétrie

$$W\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right) \quad L\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \quad \Gamma(0,0,0) \quad X\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right) \text{ Et } K\left(\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{4}\right)$$

Ainsi que des lignes de haute symétrie reliant ces points figure (III.6).

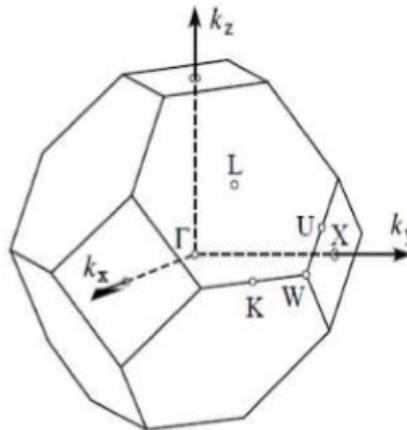


Figure III.7 : Première zone de Brillouin d'un réseau CFC. Les points de haute symétrie sont indiqués.

Les structures de bandes électroniques du Ti, TiH et TiH₂ pour les phases NaCl et CaF₂ sont déterminées par la méthode FP-LAPW, utilisant les deux approximations LDA, GGA. La topologie des structures de bandes des trois composés Ti, TiH et TiH₂ est presque la même pour les deux approximations GGA et LSDA.

On définit l'énergie du gap comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction

D'après la Figure (III.8, III.9, III.10), on constate que ces bandes sont chevauchées avec celles des bandes de valences, donc il n'y a pas de bande interdite. Par conséquent, à la pression normale, le Titane Ti et ses hydrures TiH et TiH₂ présentent un caractère métallique.

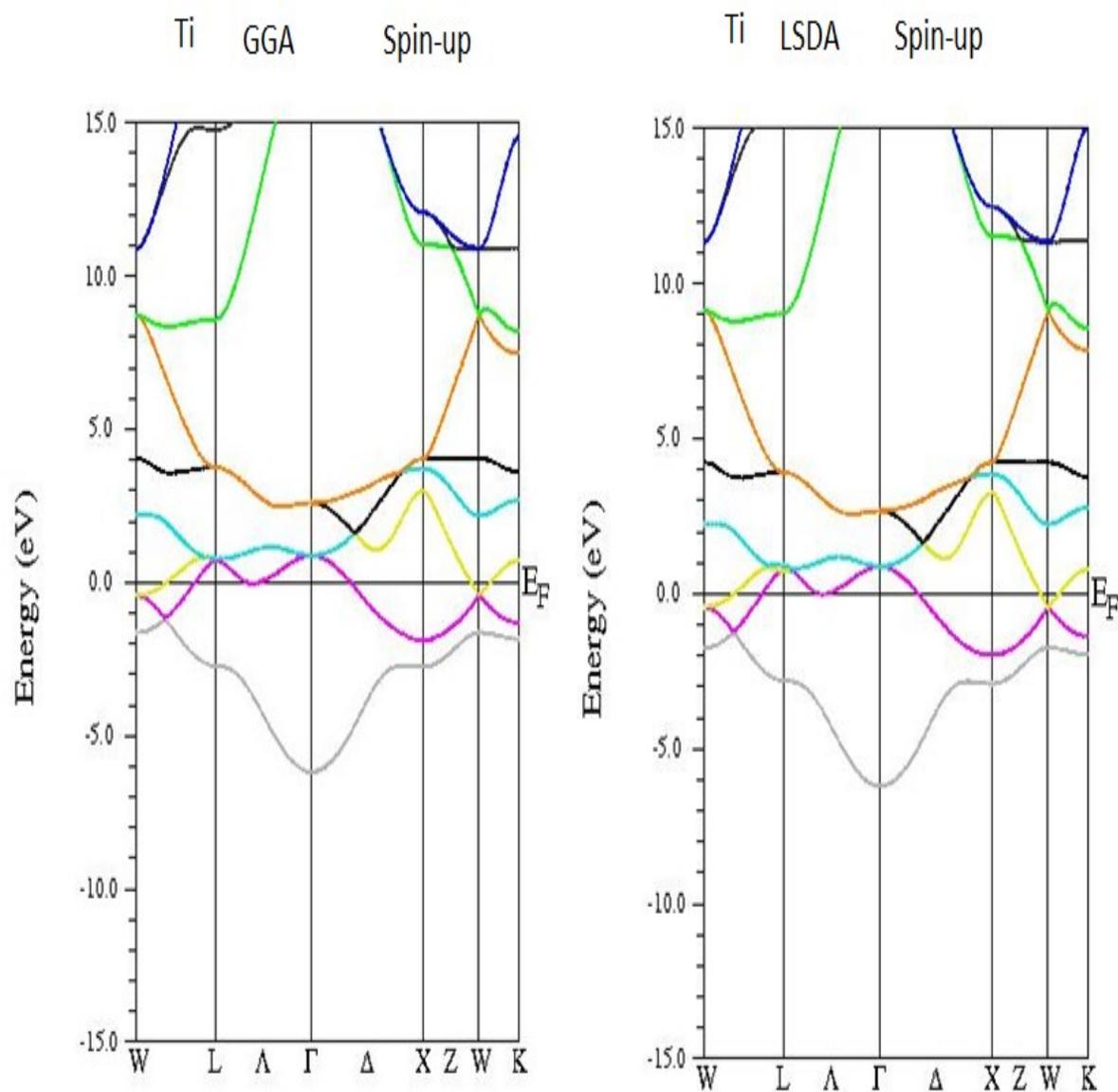


Figure III.8 : Structure de bandes up de Ti, avec GGA et LSDA.

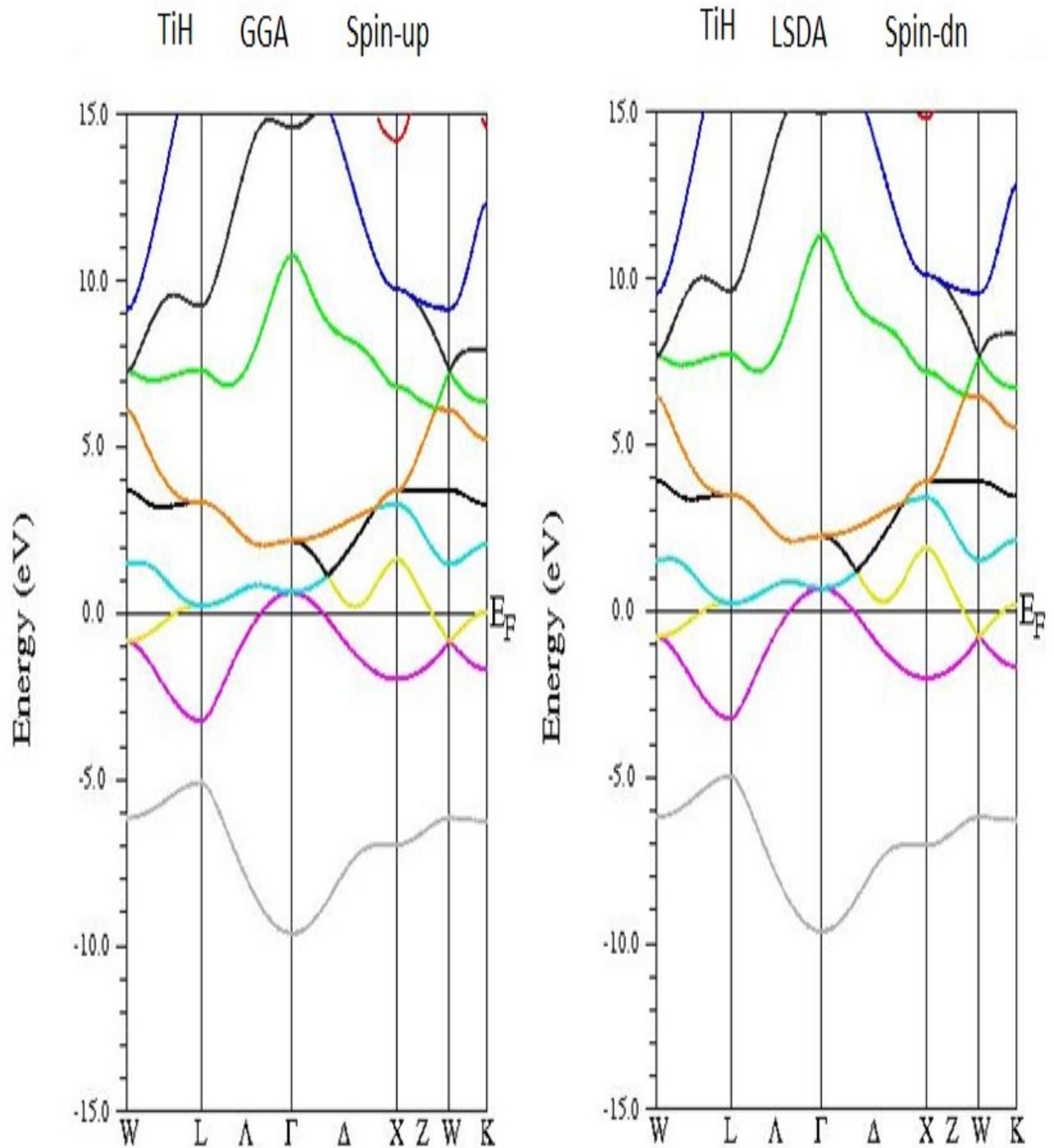


Figure III.9 : Structure de bandes up de TiH, avec GGA et LSDA.

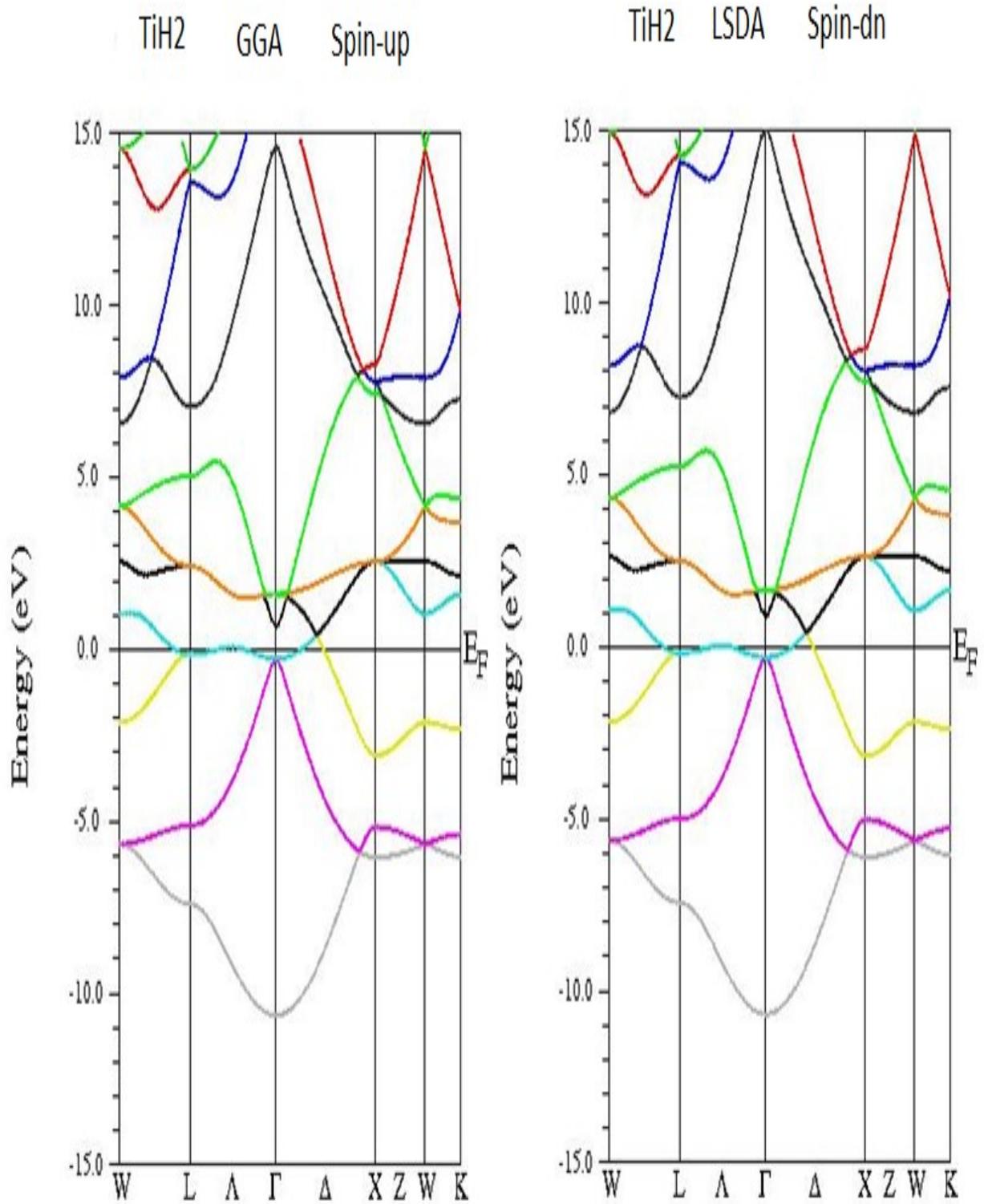


Figure III.10 : Structure de bandes up de TiH2, avec GGA et LSDA.

III.4.2 Les densités d'états

Dans cette étude, Nous avons calculé le DOS aux deux concentrations différentes d'atomes d'hydrogène dans les deux phases Fcc et CaF2

Le long des trois panneaux, haut, moyen et inférieur, il y a une transformation progressive de La structure électronique due a l'insertion de hydrogène dans la matrice de Titane.

La plupart des orbitales d sont complètement occupés dans TiH, comme dans fcc-Ti, ce qui a permis d'attribuer un comportement ferromagnétique solide pour Ti et le monohydrure TiH.

Ce n'est pas le cas pour CaF2- TiH₂ dans lequel le moment du spin est de plus en plus petit conduisant à l'absence de variation d'énergie entre le DOS des spins majoritaires et minoritaires comme il est montré dans la Figure.III.11 panneau inférieur

L'effet de l'hydrogène dans la partie supérieure de la bande de valence (-0.5 jusqu'au -6 *ev*) Est évidente.

En fait, le DOS pour TiH est comparable à ceux de fcc Ti.

La différence entre ces DOS est la formation d'une sous-bande étroite dans la partie de plus faible énergie des états de valence. Pour TiH cette sous-bande est centré sur -12 *ev*. Cette dernière se déplace à -5 *ev* pour TiH₂.

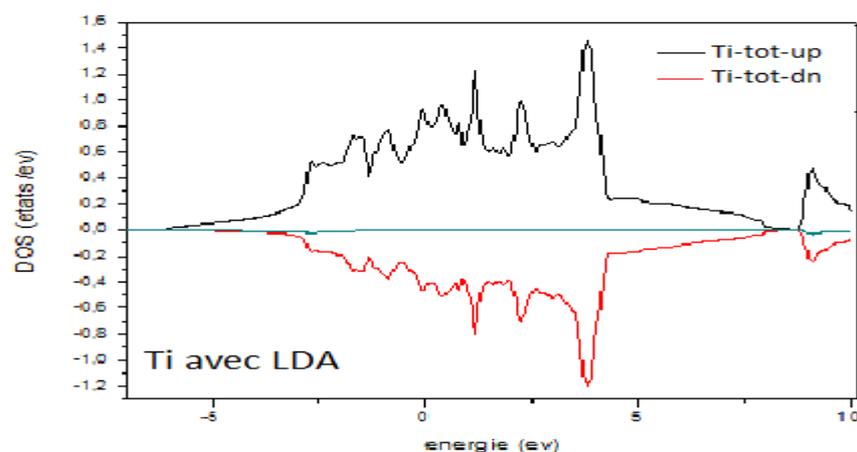


Figure III.11 ; Densité d'états totale de Titans la phase NaCl obtenue par la GGA

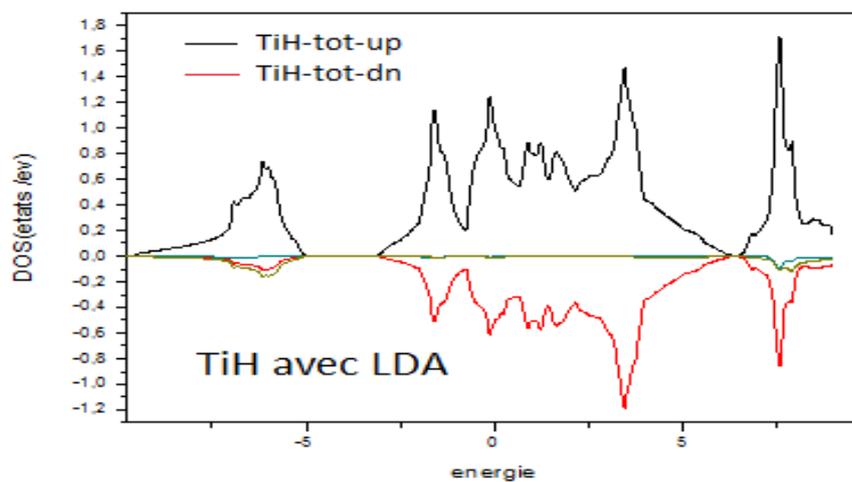


Figure III.12 : Densité d'états totale de TiH dans la phase NaCl obtenue par la GGA

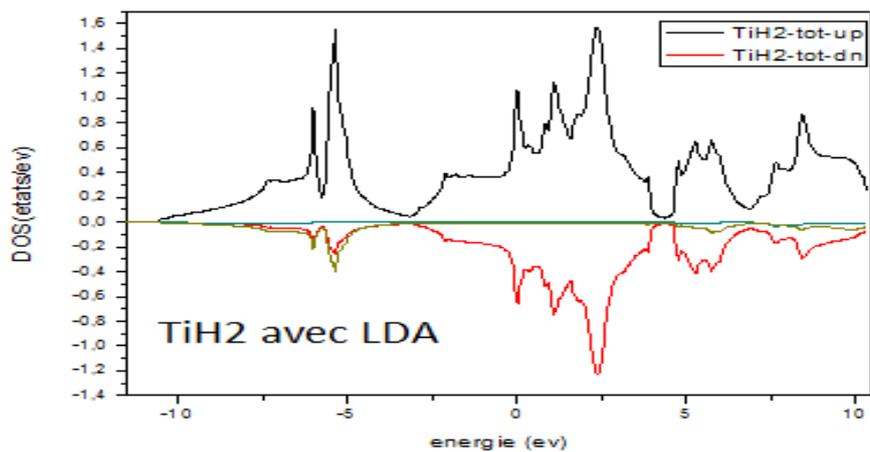


Figure III.13 : Densité d'états totale de TiH₂ dans la phase CaF₂ obtenue par la GGA

III.5 Propriétés magnétiques

III.5.1 Moment magnétique

Pour les systèmes magnétiques, les calculs à spins polarisés sont effectués en utilisant le concept des électrons à spin-up et spin-down séparément.

Les résultats montrent que les trois composés Ti, TiH et TiH₂ possèdent un moment magnétique de $0.01455\mu_B$, $0.00256\mu_B$, $-0.03635\mu_B$ Successivement.

Ainsi, comme indiqué ci-dessus TiH est un matériau ferromagnétique forte, comme Ti. L'analyse de la distribution des densités de spin dans le Titan indique que le moment magnétique du matériau est localisé au niveau de l'atome Ti, avec une valeur de $0.01455\mu_B$, la région interstitielle présente une valeur de $-0.00697\mu_B$ du moment magnétique total.

Notons que cette situation est différente dans le cas du TiH avec un moment magnétique égale à $0.00256\mu_B$, dans lesquels le moment magnétique de l'hydrogène prend une valeur négative égale à $-0.00373\mu_B$, ainsi que la région interstitielle présente une valeur de $0.06360\mu_B$ Cette situation est différente de celle TiH₂ avec un moment magnétique égale à $-0.03635\mu_B$, dans lesquels le moment magnétique de l'hydrogène prend une valeur négative égale à $-0.00705\mu_B$ ainsi que la région interstitielle présente une valeur négative de $-0.02008\mu_B$ L'absence du moment magnétique est due à cause de l'addition de l'atome d'hydrogène.

L'insertion de deux atomes d'hydrogène dans la matrice du Titan Ti perte le caractère magnétique de cette matrice

**Tableau III.2: Effet de la concentration d'hydrogène sur le moment magnétique
D'hydrures de Titane**

Moment magnétique $\mu(\mu_B)$ du système hydrure de Taniium TiH_x			
Materiaux	Nos Calcul GGA	Autres Calculs	Experimental
Ti	0.01455	/	/
TiH	0.00256	/	/
TiH2	- 0.03635	/	/

Références

- [1] J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13 244, (1992).
- [2] S.H. Jhi and J. Ihm, phys.stat.sol. (b) 191, 387 (1995).
- [3] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390, (1944)
- [4] M.E. Sherwin, T.J. Drummond, J. Appl. Phys. 69,8423, (1987)
- [5] J. M. Welter, J. Less-Common Met. 104 (1984) 251.
- [6] H.J. Bauer, FE. Wagner, Polish Journal of Chemistry, 78 (4) : 463-514 (2004).
- [7] Shunmugam KANAGAPRABHA1, Ratnavelu RAJESWARAPALANICHAMY and Kombiah
- [8] R Quijano and R de Coss. Electronic structure and energetics of the tetragonal distortion for TiH₂, ZrH₂, and HfH₂: A first-principles study. Phys. Rev. B 2009; 80, 184103-10.
- [9] WM Mueller, JP Blackledge and GG Libowitz. Metal Hydrides. Vol I. Academic Press, New York, 1968.
- [10] H.J. Bauer, E. Schmidbauer, Z. Phys. 164 (1961) 367.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons présentés l'étude de la structure magnétique et électronique du Titanium et ses hydrures $TiH_x(x=1,2)$ en utilisant la méthode du premier principe LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

Les structures d'équilibre de Titanium Ti et ses hydrures TiH et TiH₂ sont obtenus à partir de la minimisation de l'énergie totale DFT / GGA. Notre étude montre que :

L'Insertion de l'hydrogène dans le Titanium Ti conduit à un effet sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques.

- a) L'Insertion de l'hydrogène dans le Titanium Ti provoque une expansion du réseau cristallin (effet sur le volume de la cellule), l'augmentation du volume pour les hydrures entraîne des interactions atomiques plus élevées, puisque leurs distances augmentent à mesure que la concentration de l'hydrogène augmente.
- b) Nos calculs montrent que le DOS subit une modification progressive en particulier près du niveau de Fermi lors de l'incorporation de l'hydrogène dans la matrice du Titanium
- c) L'Insertion de l'hydrogène dans le Titanium, provoque une forte réduction du moment magnétique (effet magnétique)
- d) TiH se révèle comme un ferromagnétique fort, comme Ti

المخلص

الهدف من هذا العمل هو دراسة الخواص البنيوية, الالكترونية و المغناطيسية للمواد Ti , TiH, TiH₂ من أجل هذا باستعمال طرق المبادئ الاولى المبنية على نظرية DFT بواسطة طريقة الموجات المسطحة المتزايدة خطيا (FP-LAPW) المتوفرة في برنامج المحاكاة (Wien2k), باستخدام الطريقتين التقريبتين (GGA, LDA). هذه الدراسة تمت في البنية المكعبة ذات الالوجه الممركزة (NaCl) تحصلنا على نتائج موافق للنتائج التجريبية و النظرية الاخرى. بدراسة الخواص المغناطيسية تبين لنا التيتان ذا حالة اساسية مغناطيسية مستقرة و هديرير التيتان فاقد للمغنطة عنصر الهيدروجين لا يملك خاصية مغناطيسية اذن الخاصية المغناطيسية آتية من عنصر التيتان و الهيدروجين يفقد التيتان المغنطة

الكلمات المفتاحية : الخواص المكانية . الالكترونية و المغناطيسية (Ti, TiH, FP-LAPW, DFT, Wien2k)

Résumé :

Le but de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des trois matériaux (Ti, TiH et TiH₂). Pour cela, nous avons utilisé des méthodes de premiers principes basées sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) implémentée dans le code de calcul Wien2K. Nous avons utilisés les approximations de la Densité de spin Locale (LSDA) et celle du Gradient Généralisé (GGA) pour le potentiel des échange et corrélation. Cette étude est réalisée dans la structure cubique NaCl pour les matériaux Ti, TiH et la structure cubique (CaF₂) pour le dihydrure TiH₂. Nos résultats montrent un effet considérable de l'insertion de l'atome d'hydrogène sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques. Les valeurs trouvées pour les paramètres de mailles, module de compression et nature de gap sont en bon accord avec les valeurs expérimentales et avec d'autres calculs théoriques. D'après l'étude des propriétés magnétiques du Titan et son hydrure Nous avons trouvé que Le Titan est spin polarisée et l'hydrure de Titan est paramagnétique. Bien que l'Hydrogène ne porte pas un moment magnétique. Donc le moment magnétique vient de l'atome Ti, et L'hydrogène à tendance aimantation de Titan

Mots-clés : Propriétés mécanique, électroniques et magnétiques, Ti, TiH, DFT, FP-LAPW, Wien2K.

Abstract:

The aim of this work is to study the structural, electronic and three magnetic materials (Ti, TiH and TiH). For this, we used methods first principles based on the Theory of Density Functional Theory (DFT) through the method plane waves linearly increased (FP- LAPW) implemented in the computer code WIEN2k. Using the Local Density Approximation (LDA) and the Generalized Gradient (GGA) for exchange and correlation. This study is due to the face-centered cubic structure (NaCl). The results are in good agreement with experimental values and other theoretical calculations. According to the study of the magnetic properties of nickel and its hydride, we found that nickel is ferromagnetic and paramagnetic is nickel hydride. Although hydrogen does not a magnetic moment .Therefore, the magnetic moment comes from the Ni atom and the hydrogen trend magnetization Titan

Key words: Mecanic, Electronic and magnetic properties, Ti, TiH, DFT, FP-LAPW, Wien2K.