

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



UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMEN  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



LABORATOIRE D'ETUDE ET PREDICTION DES MATERIAUX  
UNITE DE RECHERCHE MATERIAUX ET ENERGIES  
RENOUVELABLES

## MEMOIRE DE MAGISTER

EN  
PHYSIQUE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE ET DES SEMI-CONDUCTEURS

Présenté par :

M<sup>elle</sup> MAHMOUDI Ammaria

THÈME

**Structures à haute pression des hydrures des  
métaux alcalins**

Soutenue le : 27 / 01 / 2011 devant la commission d'examen :

Pr. G.MERAD

Pr. A. HOUARI

Pr. A. BENZAIK

Dr. H. I. FARAOUN

Président

Examineur

Examineur

Rapporteur

Université de Tlemcen

Université de Tlemcen

Université de Sidi Belabes

Université de Tlemcen

Année Universitaire 2010 -2011

## REMERCIEMENT

Tout d'abord louanges à ALLAH, le tout puissant, pour m'avoir donné le courage, la volonté et la patience afin de mener à terme ce présent travail.

Cette thèse a été réalisée au sein du laboratoire de recherche d'Etudes et Prédiction des Matériaux (LEPM) affilié à l'Unité de Recherche des Matériaux et des Energies Renouvelables (URMER) à l'Université de Tlemcen, sous la direction de M<sup>elle</sup> HOUDA IMANE FARAOUN.

J'exprime ma profonde gratitude à mon encadreur, M<sup>elle</sup> HOUDA IMANE FARAOUN, Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen, pour tous les efforts qu'il a consenti tout au long de l'élaboration de ce modeste de travail, ses encouragements et ses précieux conseils.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur G.MERAD, Professeur à l'Université de Tlemcen, d'avoir accepté de présider le Jury de cette thèse.

Je remercie sincèrement Monsieur A. HOUARI, Professeur à l'Université de Tlemcen, et Monsieur A. BENZAIK, Professeur à l'Université de Sidi Belabes d'avoir accepté de faire partie du jury.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à tous mes collègues du Laboratoire pour leur aide précieuse qui m'ont apporté, spécialement Imène, Fatima-Zohra, Kerim qui m'ont supporté tout au long de mon magister, aussi, Samiha, Hayat, Fatiha, Samia, Ibrahim, Hocine, Djamel, Amina, et tous les autres.

J'adresse mes plus vifs remerciements à tous mes amis spécialement Hemen, Nadjet, Fatima.B, Fatima.S.

J'adresse enfin un grand merci à toute ma famille : mes parents, mes sœurs, leur mari et mes chers neveux pour le soutien moral et financier exceptionnel qu'ils m'ont accordé tout au long de mon cursus académique.

## SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

### CHAPITRE I :

#### Généralités - Les hydrures des métaux alcalins

I.1 Les métaux alcalins .....	3
I.1.1 Présentation .....	3
I.1.2 Configuration électronique .....	4
I.1.3 Propriétés .....	5
I.1.4 Caractéristiques générales des métaux alcalino-terreux.....	6
I.1.4.1 Rayons atomiques et ioniques .....	6
I.1.4.2 La fusion et l'ébullition .....	6
I.1.4.3 Énergie d'ionisation .....	7
I.1.4.4 Caractère électropositif et métallique .....	8
I.1.4.5 Densité.....	8
I.1.4.6 États d'oxydation .....	8
I.2 Les hydrures des métaux alcalino-terreux .....	9
I.2.1 Hydrogène .....	9
I.2.1.1 Structure électronique.....	10
I.2.1.2 Propriétés physiques .....	10
I.2.1.3 Propriétés chimiques .....	11
I.2.2 les hydrures.....	12
I.2.2.1 les différentes classes des hydrures .....	12
I.2.2.1.1 Hydrures ioniques ou salins .....	12
I.2.2.1.2 Hydrures interstitiels .....	13
I.2.2.1.3 Hydrures covalents .....	13
I.2.2.2 Les hydrures des métaux alcalins et alcalino-terreux.....	14
I.2.2.3 Applications.....	16

I.3. Les matériaux étudiés .....	16
Référence .....	18

*CHAPITRE II :*  
*Etude théorique*

II.1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	19
II.1.1. Introduction .....	19
II.1.2. Equation de Schrödinger .....	20
II.1.3. L'approximation de Born-Oppenheimer .....	21
II.1.4. Théorèmes de Hohenberg et Kohn .....	22
II.1.5. Les équations de Kohn et Sham .....	22
II.1.6. La fonctionnelle d'échange-corrélation .....	24
II.1.6.1. L'approximation de la densité locale (LDA) .....	24
II.1.6.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	25
II.1.7 Résolution des équations de Kohn-Sham .....	27
II.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) .....	28
II.2.1. La méthode de l'onde plane augmentée.....	28
II.2.2. Principe de la méthode LAPW.....	30
II.2.3. Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ ) .....	31
II.2.4. Le développement en orbitales locales .....	32
II.2.4.1. La méthode LAPW+LO.....	32
II.2.4.2. La méthode APW+lo .....	32
II.2.5. Le concept de la méthode FP-LAPW.....	33
Référence .....	34

**CHAPITRE III :**  
**Résultats et discussions**

III.1 Détail de calcul .....	35
III.2 Propriétés structurales .....	36
III.2.1 Le test de convergence.....	36
III.2.2 La pression de transition .....	41
III.3 Propriétés électroniques .....	42
III.3.1 les densités d'état (DOS) .....	42
III.3.2 Les densités de charge .....	47
Référence .....	51
Conclusion générale .....	53

# *Introduction générale*

### Introduction générale

Les matériaux occupent aujourd'hui dans notre société une place beaucoup plus importante que nous ne pourrions le croire. Ils sont largement utilisés, que ce soit en matière de transport, de communication, de loisir ou de production alimentaire, et bien d'autres applications. Presque toute nos activités quotidiennes sont liées d'une façon ou d'une l'autre à la présence des matériaux. Le développement de la technologie et le progrès qu'ont connus les sociétés ont été étroitement associées à l'évolution spectaculaire de la diversité et des performances des nouveaux matériaux avec une compréhension et une maîtrise de plus en plus fines de leurs propriétés.

La conception de nouveaux matériaux exige la connaissance fondamentale de leur structure, stabilité de phase, et diverses propriétés structurales, électroniques et mécaniques, etc. La théorie et les méthodes de calcul ont joué un rôle important dans la conception des nouveaux matériaux et dans la compréhension de leurs propriétés.

Les diverses techniques de calcul des propriétés des matériaux à l'état solides mises au point au cours ces dernières années sont nombreuses, et en particulier les méthodes ab initio qui sont devenues un outil indispensable pour la prédiction des propriétés de ces matériaux. Leur développement a permis l'étude d'une grande gamme de matériaux.

Dans le présent travail, nous nous intéressons aux hydrures des métaux alcalino-terreux. Ils forment une classe de matériaux potentiellement supraconducteurs, mais leur intérêt le plus évident concerne la technologie nucléaire, notamment pour des applications de blindage. Aussi, ils peuvent servir dans les applications du stockage de l'hydrogène.

Les hydrures auxquels nous nous intéressons sont de formule générale  $MH_2$  avec  $M=Mg, Ca, Sr$  et  $Ba$ . Ils cristallisent dans la phase cotunnite (type- $PbCl_2$   $pnma$ ) aux conditions normales, mais d'autres phases sont reportées impliquant des transformations de phases à hautes pressions.

Ce travail comporte deux volets principaux :

- Examiner les trois structures cristallines :  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{As}$  et SH pour l'ensemble des quatre hydrures afin de déterminer leur stabilité relative et éventuellement leurs pressions de transition.
- Analyser la structure électronique de chaque phase pour mieux comprendre la modification des liaisons chimiques lors de la transformation de phase structurale.

Pour cela, nous avons effectué les calculs à l'aide du logiciel Wien2k, basé sur la méthode des ondes planes linéaires augmentées à potentiel total (FP-LAPW) à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé pour l'énergie d'échange et corrélation GGA. La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Le but de cette théorie est de déterminer l'énergie totale d'un système d'électrons et de noyaux (ions) en interaction. La (DFT) repose sur un certain nombre de principes formels, essentiellement les théorèmes de Hohenberg et Kohn et de Khon et Sham.

Ce mémoire est organisé de la manière suivante :

- Dans le premier chapitre nous rappelons quelques généralités sur les métaux alcalino-terreux, ensuite nous donnons une synthèse bibliographique sur de leurs hydrures.
- Le deuxième chapitre présente les méthodes de calculs utilisées, en l'occurrence la théorie de la fonctionnelle de densité et la méthode et FP-LAPW.
- Le détail du calcul, les résultats obtenus et leurs interprétations sont donnés dans le chapitre trois.
- Enfin, une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus.

*Chapitre I :*

*Généralités - Les hydrures des  
métaux alcalins*

## I.1 Les métaux alcalins :

### I.1.1 Présentation :

Les métaux alcalino-terreux constituent la deuxième colonne du tableau de classification périodique des éléments (fig. (I.1)) [1]. On peut distinguer les alcalino-terreux vrais – calcium, strontium, baryum, radium – et deux éléments plus légers – béryllium et magnésium –, qui présentent des particularités propres.

Ce double nom d'alcalino-terreux trouve son origine dans les propriétés des oxydes, qui furent les premiers connus : infusibles et sans éclat métallique, ce sont des « terres » comme l'alumine, mais leur caractère fortement basique les rapproche aussi des bases alcalines. L'utilisation de la chaux comme mortier dans les constructions remonte à la plus haute antiquité, et, dès le XVII<sup>e</sup> siècle, les sels de magnésium recevaient des applications médicales. Le béryllium fut découvert en 1798 dans le béryl, par le chimiste français Nicolas Louis Vauquelin, qui lui donna le nom de glucinium, abandonné depuis. Le radium fut extrait d'un minerai d'uranium, la pechblende, par Pierre et Marie Curie, en 1898. Le béryllium et le radium sont des éléments rares ; en revanche, le calcium et le magnésium font partie des dix éléments les plus répandus dans la croûte terrestre, [...]

La série des métaux alcalino-terreux se confond avec les éléments du groupe 2 (anciennement IIA) :

- Béryllium  ${}^4\text{Be}$
- Magnésium  ${}^{12}\text{Mg}$
- Calcium  ${}^{20}\text{Ca}$
- Strontium  ${}^{38}\text{Sr}$
- Baryum  ${}^{56}\text{Ba}$
- Radium  ${}^{88}\text{Ra}$ .

Le tableau périodique des éléments est présenté, avec la colonne des métaux alcalino-terreux (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) mise en évidence par une bordure rouge. Les autres éléments sont en noir et blanc. Les symboles chimiques, les numéros atomiques et les noms des éléments sont indiqués dans chaque case.

**Fig. (I.1):** Tableau montre la colonne qui contient les métaux alcalino-terreux.

### I.1.2 Configuration électronique :

Les éléments de cette série possèdent deux électrons dans leur couche de valence, précédée par la configuration de gaz noble. Leur configuration générale est écrite : gaz noble  $[ns^2]$  où  $n$  représente la couche de valence et leur configuration électronique la plus stable s'obtient par la perte de ces deux électrons pour former un cation doublement chargé [2].

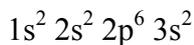
Élément chimique

Configuration électronique

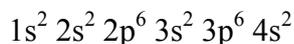
Béryllium



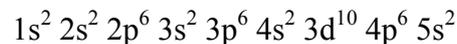
Magnésium



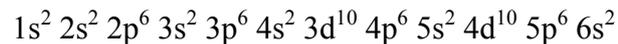
Calcium



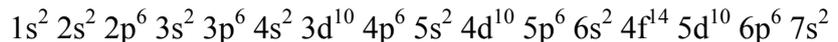
Strontium



Barium



Radium



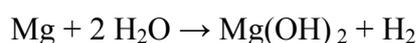
**Tableau (I.1) :** Configuration électronique des métaux alcalino-terreux qui nous intéresse.

<i>Élément</i>	<i>symbole</i>	<i>Nombre atomique</i>	<i>Configuration atomique</i>
<i>Magnésium</i>	Mg	12	[Ne] 3s <sup>2</sup>
<i>Calcium</i>	Ca	20	[Ar] 4s <sup>2</sup>
<i>Strontium</i>	Sr	38	[Kr] 5s <sup>2</sup>
<i>Baryum</i>	Ba	56	[Xe] 6s <sup>2</sup>

### I.1.3 Propriétés :

Ces éléments sont caractérisés par une couleur argentée, une faible densité, une grande malléabilité, une réactivité immédiate aux halogènes — conduisant à des sels ioniques — ainsi qu'avec l'eau (quoique celle-ci soit moins facile qu'avec les métaux alcalins) pour former des hydroxydes fortement basiques.

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



Le béryllium fait exception à ces comportements : il ne réagit pas avec l'eau, et ses halogénures sont covalents — le fluorure de béryllium BeF<sub>2</sub>, a priori le plus ionique des halogénures de béryllium, est ainsi essentiellement covalent, avec une température de fusion d'à peine 553,9 °C et une faible conductivité électrique à l'état liquide.

**Tableau (I.2): Propriétés des métaux alcalino-terreux [1].**

<i>Élément</i>	<i>Année de découverte</i>	<i>Masse atomique</i>	<i>Masse volumique (kg/m<sup>3</sup>)</i>	<i>Quantité dans le manteau terrestre</i>	<i>Isotopes naturels</i>
<i>Béryllium</i>	1798	9.012	1 850	0.006%	<sup>9</sup> Be
<i>Magnésium</i>	1755	24.305	1 738	1.9%	<sup>24</sup> Mg, <sup>25</sup> Mg, <sup>26</sup> Mg
<i>Calcium</i>	1808	40.078	1 550	3.4%	<sup>40</sup> Ca, <sup>42</sup> Ca, <sup>44</sup> Ca
<i>Strontium</i>	1793	87.62	2 640	0.01%	<sup>86</sup> Sr, <sup>87</sup> Sr, <sup>88</sup> Sr
<i>Baryum</i>	1808	137.33	3 510	0.003%	<sup>136</sup> Ba, <sup>137</sup> Ba, <sup>138</sup> Ba

### I.1.4 Caractéristiques générales des métaux alcalino-terreux : [3]

#### I.1.4.1 Rayons atomiques et ioniques :

Les rayons atomiques et ioniques de métaux alcalino-terreux sont plus petits que les membres correspondants des métaux alcalins. Cela est dû au fait du groupe 2 des éléments ayant une plus grande charge nucléaire permet à électrons a attiré plus vers le noyau. Cela réduit la taille des rayons atomiques et ioniques.

Le déplacement vers le bas du groupe, l'augmentation des rayons due à l'augmentation progressive du nombre des coquilles.

<i>Physical property</i>	<i>Be</i>	<i>Mg</i>	<i>Ca</i>	<i>Sr</i>	<i>Ba</i>	<i>Ra</i>
<i>Atomic radius (pm)</i>	112	160	197	215	222	-
<i>Ionic radius (pm)</i>	27	72	100	118	135	148

#### I.1.4.2 La fusion et l'ébullition :

La fusion et le point d'ébullition des métaux alcalino-terreux sont faibles dans les basses et ne montrent pas l'évolution régulière vers le bas du groupe. Toutefois, ces points sont plus élevés que les métaux alcalins correspondant à la même période que les atomes des métaux alcalino-terreux ont une plus petite taille par rapport aux métaux alcalins. Cela provoque à

être plus serrés dans leurs réseaux cristallins. Ils ont aussi deux électrons par atome de métal dans leur couche de valence (par rapport à l'autre pour les métaux alcalins) formant de fortes liaisons métalliques pour la liaison des atomes dans le réseau cristallin du métal. Ils ont donc des points de fusion et d'ébullition plus élevés.

<i>Physical property</i>	<i>Be</i>	<i>Mg</i>	<i>Ca</i>	<i>Sr</i>	<i>Ba</i>	<i>Ra</i>
<i>Melting point (K)</i>	560	920	1112	1041	1000	973
<i>Boiling point (K)</i>	2770	1378	1767	1654	2123	1800

### I.1.4.3 Énergie d'ionisation :

En raison d'une taille assez importante des atomes, les métaux alcalino-terreux ont des énergies d'ionisation faibles. L'énergie d'ionisation diminue à mesure qu'augmente la taille atomique.

Les membres du groupe 2 ont des énergies d'ionisation avec des valeurs plus élevées par rapport au groupe 1 en raison de leur petite taille, avec des électrons plus attirés vers le noyau des atomes. En même temps ils sont moins électropositifs.

	<i>Be</i>	<i>Mg</i>	<i>Ca</i>	<i>Sr</i>	<i>Ba</i>	<i>Ra</i>
<i>Energie d'ionisation (kJ mol<sup>-1</sup>)</i>						
<i>IE1</i>	899	737	590	549	503	609
<i>IE2</i>	1757	1450	1146	1064	965	979

Bien que les valeurs de la première énergie d'ionisation des métaux alcalino-terreux soient plus élevées que ceux des métaux alcalins, celles de la seconde ionisation sont beaucoup plus petites pour les métaux alcalino-terreux comparées aux métaux alcalins. Cela se produit parce que dans les métaux alcalins le second électron doit être retiré d'un cation, qui a déjà acquis une configuration de gaz noble. Dans le cas des métaux alcalino-terreux le deuxième électron doit être retiré d'un cation monovalent, qui a encore un électron dans la couche externe.

### I.1.4.4 Caractère électropositif et métallique :

En raison de faibles énergies d'ionisation, les métaux alcalino-terreux sont raisonnablement électropositifs dans la nature. Parmi les membres de la famille le caractère électropositif augmente du Be au Ra.

Les métaux alcalino-terreux ne sont pas aussi fortement électropositifs que les métaux alcalins du groupe 1 en raison des énergies d'ionisation relativement plus élevés.

	<i>Be</i>	<i>Mg</i>	<i>Ca</i>	<i>Sr</i>	<i>Ba</i>	<i>Ra</i>
<i>Electronégativité</i>	1.57	1.31	1.00	0.95	0.89	0.90

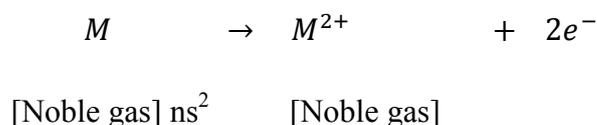
#### I.1.4.5 Densité :

Les métaux alcalino-terreux sont plus denses et plus durs que les métaux alcalins du groupe 1. La taille atomique relativement petite des métaux alcalino-terreux conduit à des réseaux cristallins plus denses et, de ce fait, des liaisons plus fortes. C'est ce qui explique leur dureté accrue et à haute densité.

	<i>Be</i>	<i>Mg</i>	<i>Ca</i>	<i>Sr</i>	<i>Ba</i>	<i>Ra</i>
<i>Densité (g cm<sup>-3</sup>)</i>	1.85	1.74	1.05	2.03	3.62	5.5

#### I.1.4.6 États d'oxydation :

Les métaux alcalinoterreux présentent une valence de +2 car ils peuvent perdre deux électrons et former des ions bivalents, qui sont ont des configurations stables de gaz nobles.



Vue que l'énergie de la seconde ionisation (IE 2) des métaux alcalino-terreux est supérieure à l'énergie de première ionisation (IE 1), nous nous attendons à une préférence pour former un ion ( $M^{+}$ ) plutôt qu'un ion ( $M^{2+}$ ) par les métaux alcalino-terreux. Cependant, ils ont le plus souvent tendance à former des ions 2+ par exemple,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ , etc

Cela peut s'expliquer par le fait que:

- Les ions divalents ont la configuration stable en gaz noble.

- En solution aqueuse, les deux ions de métaux alcalino-terreux sont fortement hydratés à cause de leur petite taille et les énergies d'hydratation élevées des  $M^{2+}$  les rend plus stables comparés aux ions  $M^+$ . La quantité d'énergie libérée lorsque un ion  $M^{2+}$  est dissous dans l'eau est beaucoup plus grande que celle libérée dans le cas d'un ion  $M^+$  et cette quantité d'énergie est suffisante pour compenser l'énergie de seconde ionisation élevée requise pour la formation de ces ions.
- A l'état solide, les cations divalents forme des liaisons plus fortes que celles des réseaux de cations monovalents et beaucoup d'énergie des ions  $M^{2+}$ , appelée énergie du réseau, est libérée. Elle est assez importante pour compenser l'énergie de seconde ionisation élevée et est responsable de l'existence et d'une plus grande stabilité des ions bivalents à l'état solide, par rapport à aux ions monovalents.

## I.2 Les hydrures des métaux alcalino-terreux :

### I.2.1 Hydrogène :

Atomic number	1	Atomic symbol	H
		Name of element	Hydrogen
		Atomic weight	1.00794
Electron configuration	1		

L'hydrogène est un gaz inodore et incolore. L'élément H est le plus léger de tous les éléments chimiques. Son numéro atomique est égal à 1. Il perd son électron unique dans ses combinaisons avec les éléments non-métalliques ; il s'unit également avec les métaux pour donner des hydrures dans lesquels il peut jouer le rôle d'anion ( $H^-$ ). Enfin les composés les plus nombreux et notamment tous les composés organiques hydrogénés sont des composés covalents.

L'hydrogène est probablement l'élément le plus abondant de l'univers, mais il ne représente que 0,9 p. 100 en poids de la croûte terrestre.

La concentration de l'hydrogène dans l'atmosphère jusqu'à une altitude de 80 kilomètres (troposphère et stratosphère) est sensiblement constante ( $10^{-5}$ ) ; elle augmente considérablement dans l'exosphère [4].

### I.2.1.1 Structure électronique :

$1s^1$  = couche de valence hémi-saturée [5] :

- 1 seul électron sur la couche de valence, cela justifie le fait que l'on place généralement l'hydrogène en tête de la colonne I avec les alcalins dans les classifications traditionnelles.

- 1 électron dans une couche remplie avec 2 électrons, cela signifie qu'il en manque seulement 1 pour la saturer, et cela justifie que l'on puisse placer l'hydrogène en tête de la colonne VII avec les halogènes comme le faisait l'école Russe.

- 1 seul électron sur 2 possibles dans cette couche, cela signifie une couche hémi saturée et permettrait alors de placer l'hydrogène en tête de la famille IV, celle du carbone.

\* Ces trois façons de situer l'hydrogène dans la classification ne sont pas seulement des fantaisies didactiques, mais correspondent en fait à la réalité de la diversité des différentes propriétés de cet élément.

### I.2.1.2 Propriétés physiques :

La plupart des propriétés caractérisent la légèreté de l'hydrogène : densité très faible (l'air est 14,5 fois plus dense), facilité de diffusion à travers les parois métalliques, effusion à travers les pores. La faiblesse des forces de Van der Waals explique les bas points d'ébullition (20,4 K) et de fusion (14,1 K), et le comportement de gaz parfait.

Le spectre d'émission de l'hydrogène a fourni la première illustration de la théorie de Bohr, les fréquences correspondant à la formule :

$$\nu = R c \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Dans laquelle :

$R$  : est la constante de Rydberg,  $c$  : la vitesse de la lumière, et  $m$  et  $n$  : des nombres entiers (cf. SPECTROSCOPIE).

La distance interatomique au sein de la molécule  $H_2$  est de 0,074 nm. L'enthalpie de dissociation (431,9 kJ. mole<sup>-1</sup>) est relativement élevée : la stabilité thermique explique qu'à une pression d'un bar, un dix-millionième seulement des molécules soient dissociées à 1 000 K et 62 p. 100 à 4 000 K.

Cette stabilité thermique permet de comprendre inversement le fonctionnement du chalumeau à hydrogène atomique de Langmuir : l'hydrogène dissocié à haute température par passage dans un arc électrique se recombine en entraînant une forte élévation de température. Le procédé est utilisé commodément pour effectuer des fusions nécessitant un milieu réducteur, celles de métaux réfractaires comme le tungstène et le molybdène, par exemple.

### **I.2.1.3 Propriétés chimiques :**

L'hydrogène était déjà connu des alchimistes, qui le préparaient par action des acides sur les métaux sous le nom d'air inflammable. Cavendish fut le premier à le recueillir dans une cloche à mercure et c'est Lavoisier qui lui donna son nom.

La stabilité thermique de la molécule d'hydrogène explique sa faible réactivité à basse température. Il faut amorcer les réactions à chaud ou utiliser un catalyseur qui favorise sa dissociation.

La présence de l'unique électron sur un niveau de faible énergie (le niveau 1s à l'état fondamental) explique la valeur élevée du potentiel d'ionisation (13,6 e V) – du même ordre de grandeur que celle du krypton. La conséquence en est l'absence de composés solides contenant l'hydrogène sous forme d'ions  $H^+$ . L'affinité faible, mais positive (67 kJ. mole<sup>-1</sup>), limite l'existence d'ions  $H^-$  aux combinaisons avec les éléments les plus électropositifs, donc les plus faciles à ioniser. Ces remarques expliquent que, dans la plupart de ses composés chimiques, l'hydrogène possède des liaisons fortement covalentes.

### **II.2.2 les hydrures :**

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

### I.2.2.1 les différentes classes des hydrures :

Trois classes de composés très différents peuvent se former. Leur nature est liée à la position de l'élément considéré dans le tableau périodique [4].

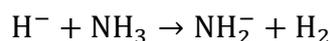
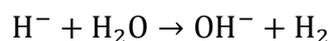
#### I.2.2.1.1 Hydrures ioniques ou salins :

Correspondant aux éléments les plus électropositifs – essentiellement les alcalins et les alcalinoterreux –, les hydrures ioniques ou salins sont caractérisés par l'ion  $H^-$ . L'électrolyse en milieu sel fondu donne en effet un dégagement d'hydrogène à l'anode. La forte polarisabilité de l'ion  $H^-$  due au petit nombre d'électrons présents explique les variations sensibles de rayon ionique (0,144 nm dans LiH et 0,154 nm dans CsH).

On obtient ces hydrures par synthèse directe entre 200 et 500 °C. Leur structure électronique explique leur faible stabilité thermique : le seul qui ait une tension de dissociation inférieure à 1 bar au point de fusion est LiH (0,04 bar à 680 °C).

Les hydrures alcalins possèdent une structure de type NaCl, les hydrures alcalino-terreux la structure  $PbCl_2$ .

L'ion  $H^-$  se comporte comme une base forte : il réagit en effet avec l'eau et l'ammoniac qui sont des acides faibles avec déplacement des ions  $OH^-$  et  $NH_2^-$  et dégagement d'hydrogène :



Certains hydrures salins –  $MgH_2$ ,  $FeTiH_2$ ,  $LaNi_5H_6$  entre autres – peuvent servir au stockage réversible de l'hydrogène dans un système énergétique où l'hydrogène serait appelé à équilibrer production et consommation. C'est le principe de la batterie "nickel-hydrogène" utilisée dans les navettes spatiales. Celle-ci se charge sous l'influence du rayonnement solaire : l'hydrogène formé à l'électrode négative par réduction de la solution aqueuse constituant l'électrolyte est absorbé par un alliage tel que  $LaNi_5$ ,  $LaNi_4Cu$  ou  $TiNiZrV$  avec une tension de dissociation de l'ordre de l'atmosphère ; à l'électrode positive l'hydroxyde de nickel s'oxyde. L'hydrure se décompose à la décharge. L'hydrogène constitue probablement le combustible d'avenir des piles à combustibles non polluantes des véhicules terrestres.

#### I.2.2.1.2 Hydrures interstitiels :

Les hydrures interstitiels se forment avec les éléments de transition. La plupart des propriétés laissent penser que l'hydrogène est à l'état d'atome non ionisé, mais ce modèle représente certainement une simplification de la réalité, qui évolue d'ailleurs d'un élément de transition à l'autre.

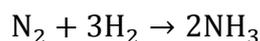
Tous ces hydrures ont de vastes domaines de composition : les hydrures de palladium comptent d'ailleurs parmi les premiers composés non-stœchiométriques mis en évidence. Pour des taux relativement faibles en hydrogène, les phases obtenues sont des solutions solides d'hydrogène dans le réseau du métal ; d'autres phases plus riches en hydrogène peuvent apparaître : il y en a quatre par exemple dans le système zirconium-hydrogène. Ce sont des produits friables, noirs, bons conducteurs électriques, propriétés qui les distinguent totalement des hydrures salins.

L'hydrogénation des métaux de transition suivie de déshydrogénation permet de les préparer sous une forme très divisée, qui peut accroître sensiblement leurs propriétés catalytiques.

### **I.2.2.1.3 Hydrures covalents :**

Seuls les hydrures covalents les plus stables se forment par synthèse directe. Ils caractérisent les éléments les plus électronégatifs, c'est-à-dire les éléments B de la classification périodique et les éléments des périodes courtes qui s'y rattachent. L'énergie de liaison croît avec l'électronégativité de l'élément associé. Les températures de fusion et d'ébullition suivent sensiblement la même évolution, si l'on excepte les anomalies de NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O et HF qui sont dues à la présence de liaisons hydrogène. La plupart des hydrures covalents sont gazeux à température ordinaire.

La combinaison de l'hydrogène avec le fluor et l'oxygène est explosive dans de larges limites de composition. Elle peut l'être également avec le chlore sous l'influence, par exemple, de radiations ultraviolettes. La synthèse de l'ammoniac :



( $\Delta H_0$  est égal à 92.1 kJ. mole<sup>-1</sup>), s'effectue sous pression (de 200 à 1 000 bars) et à 500 °C pour des raisons cinétiques, bien que des températures plus basses soient plus favorables au point de vue thermodynamique ; les catalyseurs sont à base de fer. Cette réaction a une importance pratique considérable en raison de l'utilisation de l'ammoniac dans l'élaboration des engrais et comme intermédiaire dans la fabrication de l'oxyde azotique NO.

Les hydrures de bore et d'aluminium sont caractérisés par l'existence de liaisons à plusieurs centres. L'exemple type est celui du diborane  $B_2H_6$  : les atomes de bore sont liés par l'intermédiaire de deux atomes d'hydrogène, chacune des liaisons B-H-B mettant en jeu trois électrons. Le rôle particulier de ces deux hydrogènes est mis en évidence par spectrométrie infrarouge, par résonance magnétique nucléaire (R.M.N.) et par l'impossibilité de les remplacer chimiquement. Malgré l'existence de ce type assez exceptionnel de liaison, dû au fait que le bore ne possède que trois électrons périphériques au lieu de quatre pour le carbone, les hydrures de bore rappellent les hydrocarbures par le nombre élevé des composés formés, la variété des structures et la facilité des interconnexions.

$B_2H_6$ ,  $CH_4$  et  $SiH_4$  sont des réducteurs énergiques qui donnent des réactions explosives (les "coups de grisou" des mines sont dus au méthane). Au sein d'une même colonne du tableau périodique, le caractère réducteur des hydrures croît avec le numéro atomique ; c'est là une conséquence de leur stabilité décroissante. Leur caractère acide suit la même évolution.

Les éléments les plus légers sont susceptibles de donner des groupements hydrogénés généralement tétracoordonnés :  $BH^+$ ,  $AlH^+$ ,  $NH^+$ . Le pouvoir réducteur sélectif de  $BH^+$  et  $AlH^+$  est utilisé en chimie organique (réduction des aldéhydes, des cétones, des acides carboxyliques).

### **I.2.2.2 Les hydrures des métaux alcalins et alcalino-terreux**

Ces hydrures sont d'intérêt pour la technologie nucléaire principalement pour des applications de blindage [6].

Les hydrures de métaux de Groupe IA et IIA sont principalement ioniques. Les hydrures de métaux alcalins ont la structure cubique à faces centrées de chlorure de sodium et qui ressemblent aux halogénures alcalins dans leurs propriétés physiques. Les paramètres de maille sont indiqués dans le tableau (I.3). L'hydrure de lithium est le seul hydrure qui puisse fondre à des pressions d'hydrogène normal, les autres se dissocient avant d'atteindre leur point de fusion. Les pressions de dissociation sont liées à la température par les valeurs de A et B. Elles figurent à côté des chaleurs de formation dans le tableau (I.3).

**Tableau (I.3): Propriétés des hydrures de métaux alcalins.**

<i>Hydrures</i>	<i>Paramètre de maille</i> (Å)	<i>Pression de dissociation</i> (atm)		<i>Chaleur de formation</i> (kcal/mole)
		<i>A</i>	<i>B</i>	
<i>LiH</i>	4.083	8224	9.926	-21.67
<i>NaH</i>	4.897	5958	10.47	-13.49
<i>KH</i>	5.708	6300	11.86	-13.82
<i>RbH</i>	6.049	4930	9.51	-11.3
<i>CsH</i>	6.389	4410	9.25	-10.1

Les hydrures alcalino-terreux forment des cristaux orthorhombiques dont les paramètres de réseau sont donnés dans le tableau (I.4). Ces hydrures également sont dissociés avant de fondre.

Leurs chaleurs de formation et pressions de dissociation sont également données dans le tableau (I.4).

**Tableau (I.4): Propriétés des hydrures de métaux alcalino-terreux.**

<i>Hydrures</i>	<i>Paramètre de maille</i> (Å)			<i>Pression de dissociation</i> (atm)		<i>Chaleur de formation</i> (kcal/mole)
	<i>a<sub>0</sub></i>	<i>b<sub>0</sub></i>	<i>c<sub>0</sub></i>	<i>A</i>	<i>B</i>	
<i>CaH<sub>2</sub></i>	6.851	5.948	3.607	10870	11.49	-45.1
<i>SrH<sub>2</sub></i>	7.358	6.377	3.882	10400	11.10	-42.3
<i>BaH<sub>2</sub></i>	7.845	6.801	4.175	6450	8.20	-40.9

### I.2.2.3 Applications :

Divers hydrures métalliques sont normalement utilisés comme moyens de stockage d'hydrogène dans les cellules équipant les voitures électriques et plus généralement les batteries électriques [7].

Ils ont aussi des applications importantes comme agent réducteur.

Exemples :

- Différents types d'hydrures métalliques utilisés comme électrode négative dans les batteries Nickel-hydrures métalliques (Ni-MH)
- Hydrure de palladium - électrodes en expérience.
- Tétrahydroaluminat de lithium - puissant réducteur utilisé en chimie organique
- Borohydrure de sodium - réducteur spécifique, stockage d'hydrogène
- Hydrure de sodium - une base puissante utilisée en chimie organique
- Diborane - agent réducteur, combustible de fusée, dopant pour semi-conducteur, catalyseur, utilisé en synthèse organique comme le borane, le pentaborane et le décaborane
- Arsine - utilisée pour doper les semi-conducteurs
- Hydrure d'antimoine - utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs
- Phosphine - utilisée pour les fumigations
- Silane - beaucoup d'utilisations industrielles par exemple fabrication de matériaux composites.
- Hydrogène sulfuré - contenu dans le gaz naturel ; importante source de soufre
- Des composés comme l'eau et les hydrocarbures peuvent être considérés comme des hydrures

### **I.3. Les matériaux étudiés :**

Les hydrures des métaux alcalins ( $MH_2$  avec  $M=Mg, Ca, Sr$  et  $Ba$ ) cristallisent dans la phase cotunnite (type- $PbCl_2$   $pnma$ ) aux conditions normales. Récemment, certains expérimentateurs ont montré qu'ils peuvent se transformer vers une phase compacte hexagonale  $Ni_2In$  ( $P63mmc$ ) où ils sont stables pour une large gamme de pression [8].

D'autres expériences [9] mettent en évidence une phase hexagonale simple (SH) à des pressions plus élevées, notamment pour le  $\text{BaH}_2$ . D'un autre côté, une étude théorique [10] montre que le composé  $\text{BaF}_2$  dans la structure  $\text{Ni}_2\text{In}$  est métallique ce qui n'est pas le cas du  $\text{BaH}_2$ . Toutefois comme la transformation de phase à haute pression s'accompagne d'une réduction du volume, il est certain qu'il ait également une modification des liaisons chimiques, ce qui permet de spéculer sur un caractère métallique dans la polymorphe haute pression. Les hydrures de métaux alcalins formant une classe de matériaux potentiellement supraconducteurs, l'analyse détaillée de leurs différentes phases, et plus précisément des structures électroniques correspondantes, peut apporter des informations utiles à ce propos.

### Références

- [1] Source: H. P. Latscha, H. P. Klein, Anorganische Chemie, Basiswissen, Springer, 1984
- [2] [http://www.rsc.org/.../visualelements/.../intro\\_groupii\\_data.html](http://www.rsc.org/.../visualelements/.../intro_groupii_data.html), the elements of Group 2, the Alkaline Earth Metals; CHEMICAL DATA.
- [3] <http://www.tutorvista.com/content/chemistry/...iii/s.../alkaline-earth-metals.php>, TutorVista, Métaux alcalino-terreux.
- [4] <http://www.membres.multimania.fr/flodav/chimie/hydrogene.html>
- [5] <http://www.lbs.fst.u-3mrs.fr/Minerale/elem-H.htm>
- [6] Journal of nuclear materials 2, No. 1 (1960) 1-22, REVIEW ARTICLE 'THE NATURE AND PROPERTIES OF TRANSITION METAL HYDRIDES', G. G. LIBOWITZ, Atomic International, A Division of North American Aviation, Inc., Canoga Park, California, USA
- [7] 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.
- [8] J.S. Tse, D.D. Klug, S. Desgreniers, J.S. Smith, R. Flacau, Z. Liu, J. Hu, N. Chen, D.T. Jiang, Phys. Rev. B 75 (2007) 134108.
- [9] Structure and electronic properties of BaH<sub>2</sub> at high pressure. John S. Tse, Zhe Song, Yansun Yao, Jesse S. Smith, Serge Desgreniers, Dennis D. Klug. Solid State Communications 149 (2009) 1944-1946.
- [10] V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, M. Rajagopalan, J. Alloys Compounds 359 (2003) 66.

*Chapitre II :*  
*Etude théorique*

## II.1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :

### II.1.1. Introduction :

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 [1] et Enrico Fermi [2] 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 [3,4] pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

Les méthodes respectant les traditions dans les théories de la structure électronique de la matière, surtout la théorie Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique comme quantité de base pour les calculs. Tandis que la fonction d'onde multiélectronique dépend de  $3N$  variables (ou  $N$  est le nombre total de particules du dispositif), la densité est uniquement fonction de trois variables; il s'agit par conséquent d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à  $N$  corps en un problème monocorps (ou, à la rigueur, bi-corps si on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que l'unique densité électronique de l'état essentiel du dispositif détermine entièrement les valeurs moyennes des observables comme par exemple l'énergie.

La théorie DFT a été à l'origine essentiellement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. La théorie fut ensuite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante du temps (on parle alors de TDDFT pour Time-Dependent Density Functional Theory) et au domaine relativiste. La DFT est aussi utilisée pour la description thermodynamique des fluides classiques.

En 1998, Walter Kohn fut récompensé du prix Nobel de Chimie pour «son développement de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité» [5].

### II.1.2. Equation de Schrödinger :

Dans un système matériel constitué par N électrons en interaction avec M noyaux atomiques, en mécanique quantique, l'état du système est décrit par une fonction d'onde satisfaisant l'équation de Schrödinger donnée par cette équation :

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

Avec

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_e \quad (\text{II} - 2)$$

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)

$$\Psi = \Psi_e(\vec{R}_1 \dots \vec{R}_N) * \Psi_N(\vec{u}_1 \dots \vec{u}_M) \quad (\text{II} - 3)$$

$\Psi$  : représente la fonction d'onde totale du système.

et  $T_n$ ,  $T_e$  : est l'énergie cinétique des noyaux, l'énergie cinétique des électrons.

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

$V_{ee}$  : 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.1.3. L'approximation de Born-Oppenheimer

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger reposent sur cette approximation, dans laquelle ses auteurs (Born et Oppenheimer) supposent que les noyaux sont très lourds et donc plus lents que les électrons. Par conséquent, nous pouvons fixer les noyaux à des positions fixes les réduisant à une source donnée de charges positives : ils deviennent externes au nuage électronique. Nous obtenons ainsi un problème de NZ particules négatives en interaction, mouvant dans le potentiel, supposé maintenant externe, des noyaux. L'énergie cinétique de ces derniers devient nulle et leur énergie potentielle une constante. L'équation (II-2) devient :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (\text{II} - 8)$$

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau ; Ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre.

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (II-8) dont les premières sont les méthodes de Hartree-Fock basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Son histoire revient à la première trentaine du 20<sup>ème</sup> siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de Hohenberg et Khon [6]. Ces

auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique  $\rho(r)$  au lieu de sa fonction d'onde.

#### II.1.4. Théorèmes de Hohenberg et Kohn:

La théorie de la fonctionnelle de la densité repose sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn. Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(r)$  :

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II-9})$$

Puis, Hohenberg et Kohn montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II-10})$$

$\rho_0$  : la densité de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \hat{V}_{\text{ext}}(r) \rho(r) d^3r \quad (\text{II-11})$$

Ou

$$F[\rho(r)] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (\text{II-12})$$

La fonctionnelle  $F[\rho]$  est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons.

Si la fonctionnelle  $F[\rho]$  est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de  $F[\rho]$ .

#### II.1.5. Les équations de Kohn et Sham :

En 1965, Kohn et Sham [6] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et

la densité donnant la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho]$ . Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie  $E_{V_{ext}}[\rho]$  s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II-13})$$

Où  $T_0$  est l'énergie cinétique du système sans interaction,  $V_H$  désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons),  $V_{xc}$  le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation, et  $V_{ext}$  inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}[\rho]$ .

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \right] |\phi_i\rangle = \epsilon_i |\phi_i\rangle, i=1, \dots, N \quad (\text{II-14})$$

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

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\partial V_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II-15})$$

Et la densité de l'état fondamental est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-16})$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière autocohérente, l'ensemble des équations (II-14), appelés équations de Kohn et Sham. La somme des trois termes  $V_H + V_{xc} + V_{ext}$  constitue un potentiel effectif  $V_{eff}$  qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que  $r$ . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite d'introduire certaines approximations.

### II.1.6. La fonctionnelle d'échange-corrélation :

La principale difficulté de la DFT réside dans la détermination de la fonctionnelle d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho]$ . Cette fonctionnelle contient les contributions d'échange et de corrélation à l'énergie qui rendent compte des aspects physiques essentiels de l'effet d'échange (Energie d'échange  $E_x$ ) d'une part en prenant en considération le principe de Pauli, qui stipule que la probabilité de trouver deux électrons de même spin en même point de l'espace soit nulle. Et les électrons de spin identique ne se déplacent pas indépendamment les uns des autres, pris en compte la nature de la fonction d'onde qui doit être antisymétrique vis-à-vis de l'échange de n'importe quelle paire d'électrons ; de l'effet de la corrélation de coulomb

(Energie de corrélation ( $E_c = E_{xc} - E_x$ ) d'autre part qui contient l'interaction coulombienne due à la charge des électrons, et une contribution de l'énergie cinétique [7].

En résumé, la fonctionnelle d'échange et de corrélation est décomposée en deux :

Une contribution d'échange :  $E_x[\rho] = U_{ee}[\rho] - E_H[\rho]$  et de corrélation :  $E_c[\rho] = T + U_{ee}[\rho]$

En sommant ces deux équations on obtient :  $E_{xc}[\rho] = T + E_H[\rho]$

Pour que les équations de Kohn et Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin d'une formule de  $E_{xc}[\rho]$  et pour cela, on est obligé de passer par des approximations.

#### II.1.6.1. L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (Linear Density Approximation) est la première approximation utilisée en DFT, elle est en fait appliquée dans un seul cas, où la densité d'énergie d'échange et de corrélation au point  $r$  est la même que celle d'un gaz d'électrons homogène de densité  $\rho(r)$  (la LDA consiste à considérer  $E_{xc}[r]$  comme une fonctionnelle locale de la densité c'est-à-dire elle dépend de la densité en  $r$  :  $E_{xc}[\rho] = E_{\text{homogène}}[\rho(r)]$ ).

$$E_{xc}^{\text{homogène}} = V \left( \frac{N}{V} \right) E_{xc}^{\text{homogène}} \left( \frac{N}{V} \right) \quad (\text{II-17})$$

Il est vérifié que la densité  $\rho$  a une variation lente à l'intérieur du système pour que l'on puisse écrire l'énergie d'échange et de corrélation comme suit :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) E_{xc}[\rho(\vec{r})] d^3r \quad (II-18)$$

Et

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}[\rho]}{\partial \rho} \quad (II-19)$$

Où  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie d'échange-corrélation par électron.

L'énergie d'échange-corrélation d'un système interagissant dans cette approximation a été déterminée selon un calcul Monte-Carlo par Cepely et al [8] qui ont tabulé le terme d'échange-corrélation en fonction du rayon Wigner-Sertz  $r_s = [\frac{3}{4\pi}\rho(r)]^{1/2}$ . L'extension de la LDA en cas une polarisation de spin est prise conduite à la LSDA, où S désigne le spin. Elle est importante pour la description des systèmes dans un champ magnétique.

Introduire le spin consiste à considérer deux états  $\rho(\uparrow)$  et  $\rho(\downarrow)$  dans la matrice de densité, et le terme  $E_{xc}$  est maintenant fonction de deux spins  $E_{xc}(\rho(\uparrow)(r), \rho(\downarrow)(r))$ , par conséquent l'énergie d'échange-corrélation est défini de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int E_{xc}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) d^3r \quad (II-20)$$

En générale, l'approximation LDA est applicable pour de nombreux systèmes proches du modèle de gaz électronique (les électrons dans les solides), mais elle présente un sérieux défaut pour des interactions à long distance comme les molécules par exemple, elle conduit souvent à de très mauvaise donnée énergétique telles que l'énergie de liaisons et de gap faible pour les semi-conducteurs et les composés isolant.

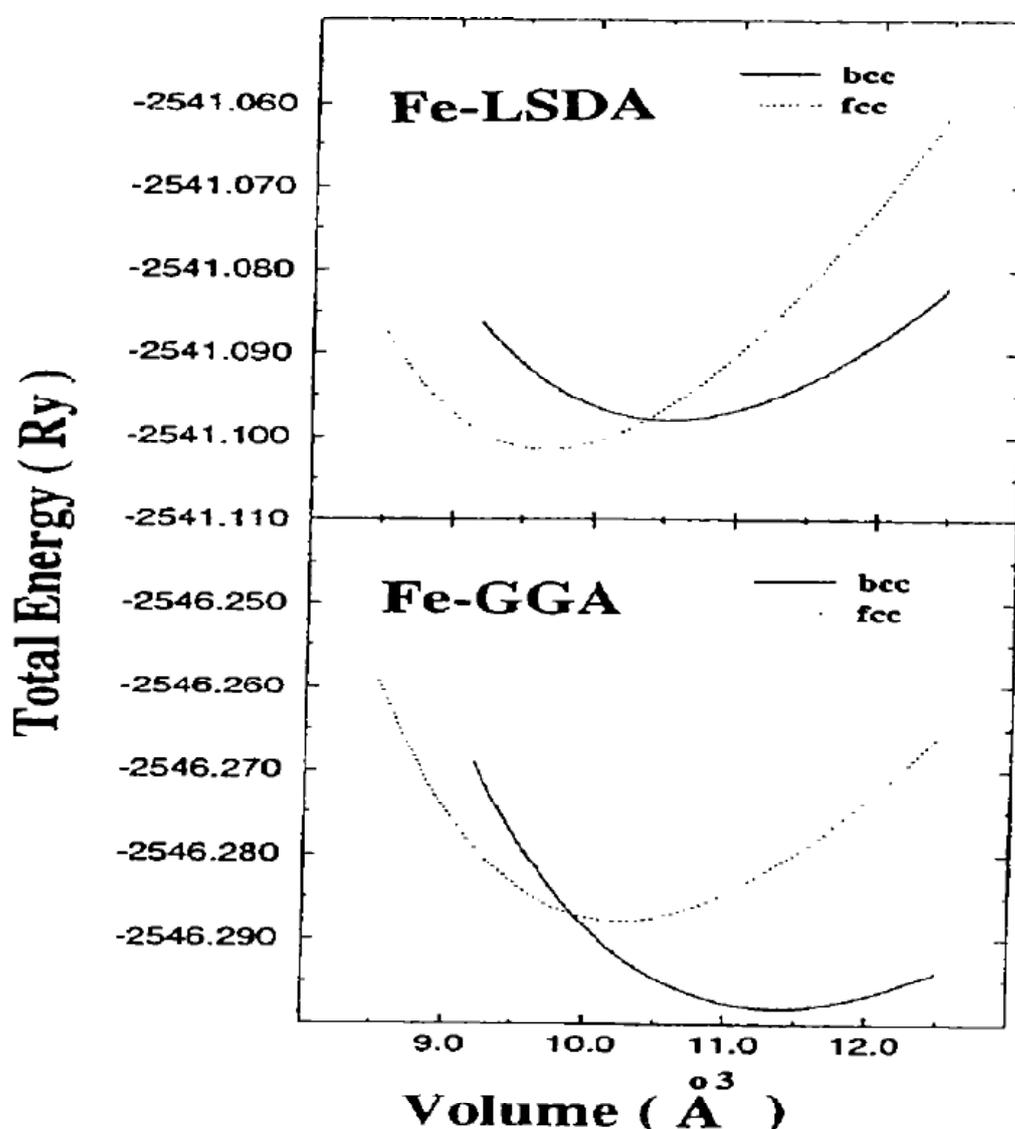
### II.1.6.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Les résultats provenant d'un calcul LDA sont généralement satisfaisants, mais dans l'approximation du gradient généralisé (Generalized gradient approximation), on considère que les fonctions d'échange-corrélation dépendent non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient. Avec cette approximation les résultats sont meilleurs qu'avec la LDA, notamment la surestimation des énergies de liaisons chimique est fortement réduite, et donc d'améliorer les résultats sur les énergies totales. Elle a aussi tendance à mieux prendre en compte l'inhomogénéité de la densité. L'énergie d'échange –corrélation en GGA s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (\text{II-21})$$

Où  $f$  est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité locale.

Il existe différentes paramétrisations de la fonction  $f$  ont été utilisés en GGA, les plus répandues sont celles de Perdew et Wang (1992) [9], et Perdew et al (1996) [10]. Un bon exemple indique l'amélioration apportée par GGA est celui du Fer. Comme on le voit sur la figure (II-1) la LSDA a montré que Fe dans la phase fcc est plus stable que Fe (bcc) qui est l'état fondamental observé expérimentalement [11], tandis que la GGA a inversé l'ordre de stabilité des phases.



**Fig. (II-1) :** Energie total en fonction de volume pour le Fer  
La phase bcc est ferromagnétique, et la phase fcc est paramagnétique [11].

### II.1.7 Résolution des équations de Kohn-Sham :

Pour pouvoir résoudre les équations de Kohn et Sham numériquement, il est nécessaire de décrire les fonctions d'onde mono-électronique sur une base de fonctions, ces fonctions peuvent être écrites comme une combinaison linéaire des orbitales, appelées les orbitales de Kohn et Sham :

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum C_{ij} \Phi_j(\mathbf{r}) \quad (\text{II-22})$$

dans laquelle  $\Phi_j(\mathbf{r})$  sont les fonctions de base et les  $C_{ij}$  les coefficients de développement.

Il est possible de déterminer les coefficients  $C_{ij}$  en résolvant l'équation séculaire d'une manière auto-cohérente pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale en maintenant les orbitales orthogonales entre elles.

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (\text{II-23})$$

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

On commence par introduire une densité de charge initiale  $\rho_{in}$  qui diagonalise l'équation (II-23), ensuite la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II-16).

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II-24})$$

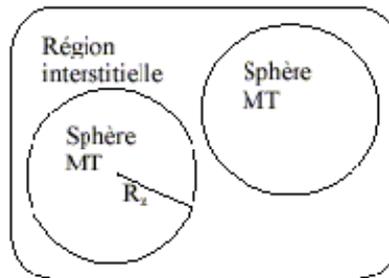
$i$  représente la  $i^{\text{ème}}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

## II.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'onde pour la résolution des équations de Khon-Sham. Il existe plusieurs méthodes qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. Parmi elle les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [12] et les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [13] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).

### II.2.1. La méthode de l'onde plane augmentée :

Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon  $R_\alpha$ . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Fig. II.2).



**Fig. (II.2) :** Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques de rayons «Muffin-Tin»  $R_\alpha$ .

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

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-25})$$

où  $\Omega$  le volume de la cellule,  $C_G$  et  $A_{lm}$  les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$  et La fonction  $U_l(r)$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II-26})$$

$V(r)$  représente le potentiel Muffin-Tin et  $E_l$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II-26) sont orthogonales à tout état propre du cœur mais Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [13].

Pour assurer la continuité de la fonction  $\phi(r)$  à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles ceci est exprimé par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|K + G|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II-27})$$

avec  $K$ , le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin ;  $G$ , le vecteur de réseau réciproque et  $J_l$ , la fonction de Bessel donnée par :  $J_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} j_{l+\frac{1}{2}}(x)$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminés à partir de ceux des ondes planes  $C_G$ . Les paramètres d'énergie  $E_l$  sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par  $G$  deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_l$ . En conséquence, l'énergie  $E_l$  doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point  $k$ ) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (II-27). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_\alpha(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [14] et par Andersen [13]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\phi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}(r)$ , donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

### II.2.2. Principe de la méthode LAPW :

Les fonctions de base de la méthode LAPW sont les ondes planes linéairement augmentées. D'une part, elles représentent les ondes planes dans la zone interstitielle et d'autre part, elles sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères. Elles 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.

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 :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-28})$$

Où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l$  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  $\dot{U}_l$  et de l'énergie  $E_l$ .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + o((E - E_l)^2) \quad (\text{II-29})$$

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  $\dot{U}_l$  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 Kubler [15] 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 [16] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

### II.2.3. Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ ) :

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

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales.

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

### II.2.4. Le développement en orbitales locales :

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [13]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : par exemple, les matériaux avec des orbitales 4f [17,18] et les éléments des métaux de transition [19,20].

C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Il existe deux moyens pour traiter cette situation : l'usage des fenêtres d'énergie multiple, ou l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

#### II.2.4.1. La méthode LAPW+LO :

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. L'idée principale est de traiter toutes des bandes avec une seule fenêtre d'énergie. Singh [16] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions ce qui donne naissance à la méthode LAPW+LO:

$$\phi_{lm} = [A_{lm} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_{2,l}) + C_{lm} U_l(r, E_{2,l})] Y_{lm}(r) \quad r < R_\alpha \quad (\text{II-30})$$

Où les coefficients  $C_{lm}$  sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  définis précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

#### II.2.4.2. La méthode APW+lo :

Le problème de la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO, au prix d'un plus grand ensemble de fonctions de base.

Récemment, une approche alternative est proposée par Sjösted et al [21] nommée la méthode APW+lo. Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendante en énergie et a

toujours la même taille que celui de la méthode APW. Dans ce sens, APW+lo combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO

L'ensemble des fonctions de base d'APW+lo contient des deux types de fonctions d'ondes. Les premières sont des ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergies  $E_l$  fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-31})$$

Le deuxième type de fonctions sont des orbitales locales (lo) différentes de celle de la méthode LAPW+LO, définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ ([A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)]) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-32})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre  $l$ . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [22].

### II.2.5. Le concept de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [23] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom Full-Potential. Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II} - 33)$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II} - 34)$$

## Références

- [1] L.H. THOMAS. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 23:542, 1927.
- [2] E. FERMI. *Z. Phys.*, 48: i 3, 1928.
- [3] P. HOHENBERG and W. KOHN. *Phys. Rev. B*, 136:864, 1964.
- [4] W.Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [5] The Nobel Foundation, «The Nobel Prize of Chemistry 1998», 1998. Consulté le 24 février 2008
- [6] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981)
- [7] P. J. Perdew and S. Kurth, Density functionals for non-relativistic coulomb systems in the new century, in *A Primer in Density Functional Theory*, edited by C. Fiolhais, F. Nogueira, and M. Marques, page 1, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2003.
- [8] D.M. CEPERLEY and B. J. ALDER. *Phys. Rev. Lett.* 45:566, 1980.
- [9] J.P. Perdew and Y. Wang, *Phys.Rev.B* 45, 13244 (1992)
- [10] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996)
- [11] P. SODERLIND. *Theoretical Studies of Elastic, Thermal and Structural Properties of Metals*. PhD thesis, 1994
- [12] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937)
- [13] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [14] D.D.Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* **5**, 2041 (1975).
- [15] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys.F* **5**, 661 (1979)
- [16] D. Singh, *Phys. Rev. B* **43**, 6388 (1991).
- [17] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **44**, 7451 (1991).
- [18] S.Goedecker and K.Maschke, *Phys.Rev.B* **42**, 8858 (1990)
- [19] D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* **43**, 1441 (1991).
- [20] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* **46**, 5849 (1992).
- [21] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* **114**, 15 (2000)
- [22] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K.Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, *Phys.Rev.B*.**64**, 195134 (2001)
- [23] D. R Hamann, *Phys. Rev. Lett.***212**, 662 (1979).

*Chapitre III :*

*Résultats et discussions*

### III.1 Détail de calcul :

Nous avons effectué les calculs à l'aide du logiciel Wien2k [1], basé sur la méthode des ondes planes linéaires augmentées à potentiel total (FP-LAPW), nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé pour l'énergie d'échange et corrélation GGA.

L'algorithme utilisé dans ce code est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), dans sa version LDA (Approximation de la densité locale) [2] aussi bien que dans sa version GGA, (Approximation du gradient généralisé) [3]. Un calcul auto-cohérent (Self-Consistent Field- SCF) des équations de Kohn et Sham est réalisé.

Les hydrures utilisés dans notre travail sont ceux des métaux alcalino-terreux  $MH_2$  avec  $M = Mg, Ca, Sr$  et  $Ba$ .

L'objectif de notre travail :

- Il s'agira d'abord d'examiner les trois structures cristallines :  $PbCl_2$ ,  $Ni_2As$  et  $SH$  pour l'ensemble des quatre hydrures afin de déterminer leur stabilité relative et éventuellement leurs pressions de transition.
- Ensuite, d'analyser la structure électronique de chaque phase pour mieux comprendre la modification des liaisons chimiques lors de la transformation de phase structurale.

## III.2 Propriétés structurales :

La détermination des structures d'équilibre constitue l'étape première et fondamentale dans tout calcul. L'énergie totale a été calculée en variant le volume dans le but de déterminer les paramètres d'équilibre du réseau et le module de compressibilité.

Les courbes obtenues ont été ajustées par l'équation d'état de Murnaghan [4]:

$$E(V) = E_0 + \left[ \frac{B_0 V}{B'_0 (B'_0 - 1)} \right] \times \left[ B'_0 \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right]$$

Où  $E_0$ ,  $B_0$  et  $V_0$  sont respectivement: l'énergie totale, le module de compressibilité et le volume à l'équilibre.  $B'_0$  est la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression d'équilibre.

### III.2.1 Le test de convergence :

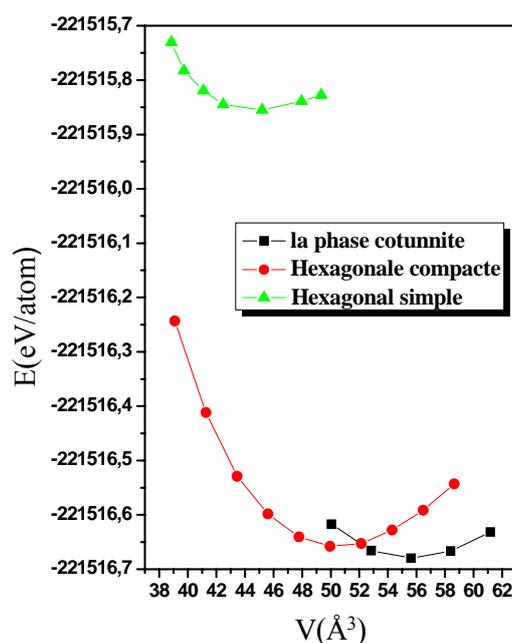
Avant d'entamer le calcul des propriétés structurales, nous procédés aux tests de convergence. Ceci fait intervenir le nombre de points spéciaux dans la zone de Brillouin ainsi que le paramètre de coupure  $RK_{\max}$ , où  $R$  est le plus petit rayon muffintin utilisé et  $k_{\max}$  le vecteur d'onde de coupure de l'expansion dans la base des ondes planes. Le tableau III.1 présente les valeurs optimisées que nous avons utilisées pour la suite de nos calculs.

**Tableau (III.1)** Paramètres des calculs déterminés par le test de convergence

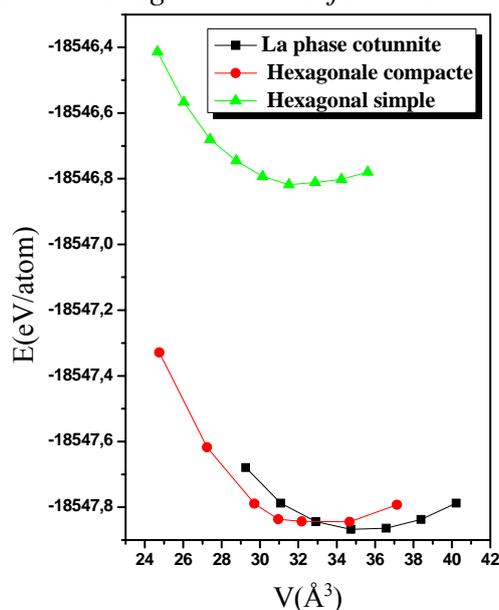
	<i>Phase</i>	<i>Groupe d'espace</i>	<i>Nombre des points spéciaux</i>	<i>RK<sub>max</sub></i>
<b>BaH<sub>2</sub></b>	Cotunnite	Pnma	72	9
	Ni <sub>2</sub> In	P6 <sub>3</sub> mmc	30	9
	Hexagonale simple	P6mmm	84	9
<b>CaH<sub>2</sub></b>	Cotunnite	Pnma	112	10
	Ni <sub>2</sub> In	P6 <sub>3</sub> mmc	95	9
	Hexagonale simple	P6mmm	84	9
<b>SrH<sub>2</sub></b>	Cotunnite	Pnma	72	7
	Ni <sub>2</sub> In	P6 <sub>3</sub> mmc	48	9
	Hexagonale simple	P6mmm	84	9
<b>MgH<sub>2</sub></b>	Cotunnite	Pnma	112	9
	Ni <sub>2</sub> In	P6 <sub>3</sub> mmc	76	9
	Hexagonale simple	P6mmm	84	9

Les figures III.1, III.2, III.3 et III.4 présentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume ajustée à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan des différentes structures du  $BaH_2$ ,  $CaH_2$ ,  $SrH_2$  et  $MgH_2$  respectivement.

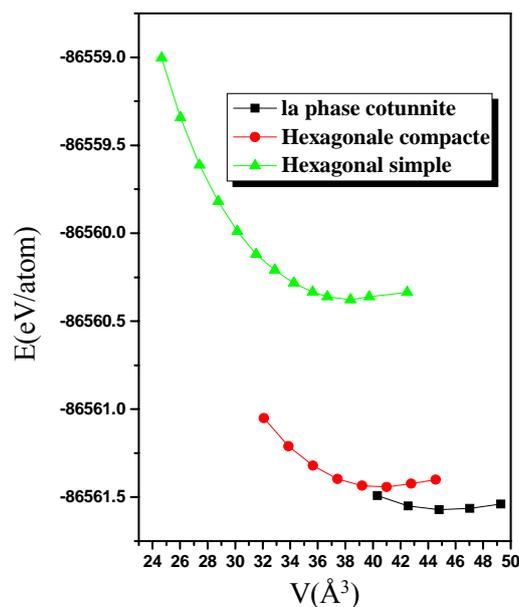
La phase la plus stable correspond à celle qui a une énergie totale la plus petite (comme les énergies sont négatives, il s'agit en fait de l'énergie la plus grande en valeur absolue). Par conséquent les courbes obtenues indiquent que les matériaux  $BaH_2$ ,  $CaH_2$ ,  $SrH_2$  et  $MgH_2$  sont tous plus stables dans la phase cotunnite.



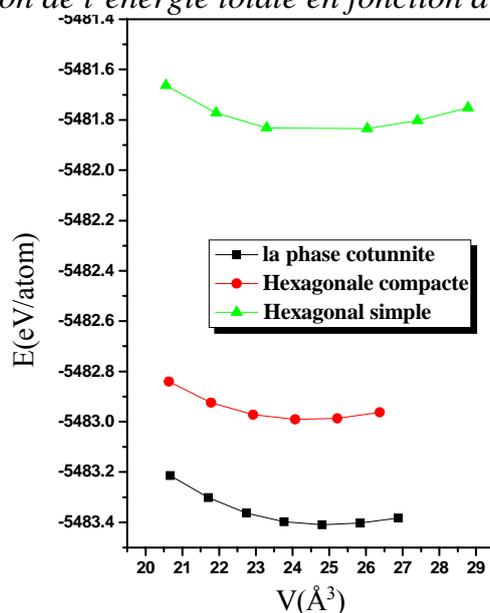
**Figure III.1** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le  $BaH_2$



**Figure III.2** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le  $CaH_2$



**Figure III.3** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le  $\text{SrH}_2$



**Figure III.4** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le  $\text{MgH}_2$

Pour l'ensemble des hydrides, la structure hexagonale simple correspond à l'énergie la plus élevée (la plus petite en valeur absolue), ce qui confirme que c'est une phase à haute pression, moins stable que les deux autres. Ceci est en accord avec la littérature, notamment avec les données expérimentales. Aussi, les résultats pour l'ensemble des hydrides sont en bon accord avec les données expérimentales disponibles dans la littérature [4] qui affirment que ces matériaux sont stables dans la phase cotunnite.

Les tableaux III.2 à III.5 regroupe les propriétés structurales calculées après l'ajustement à l'équation de Murnaghan pour les quatre hydrides respectivement.

**Tableau III.2** Propriétés structurales de BaH<sub>2</sub>

<i>Structure</i>	<i>Paramètres de maille à l'équilibre (Å)</i>		<i>Module de Compression B<sub>0</sub> (GPa)</i>		<i>B<sub>0</sub>'</i>	
	<i>Notre calcul</i>	<i>Exp.</i>	<i>Notre calcul</i>	<i>Exp.</i>	<i>Notre calcul</i>	<i>Exp.</i>
<i>La phase cotunnite</i>	a = 6.77 b = 4.10 c = 8.00	a= 6.79 <sup>a</sup> b =4.17 <sup>a</sup> c= 7.85 <sup>a</sup>	31.26	31.2 <sup>b</sup>	3.65	3.2 <sup>b</sup>
<i>La phase Ni<sub>2</sub>In</i>	a = 4.25 c = 5.57	a =4.25 <sup>b</sup> c =5.72 <sup>b</sup>	34.26	34.7 <sup>b</sup>	3.83	3.6 <sup>b</sup>
<i>La phase hexagonale simple</i>	a = 3.65 c = 3.34	a=3.27 <sup>c</sup> c=2.95 <sup>c</sup>	25.59	-	13.86	-

<sup>a</sup> Référence [5]. <sup>b</sup> Référence [6]. <sup>c</sup> Référence [7]

**Tableau III.3** Propriétés structurales de CaH<sub>2</sub>

<i>Structure</i>	<i>Paramètres de maille à l'équilibre (Å)</i>		<i>Module de Compression B<sub>0</sub> (GPa)</i>		<i>B<sub>0</sub>'</i>	
	<i>Notre calcul</i>	<i>Exp.</i>	<i>Notre calcul</i>	<i>Exp.</i>	<i>Notre calcul</i>	<i>Exp.</i>
<i>La phase cotunnite</i>	a = 5.75 b = 6.79 c = 3.61	a=5.94 <sup>a</sup> b =3.6 <sup>a</sup> c =6.84 <sup>a</sup>	45.08	-	3.28	-
<i>La phase Ni<sub>2</sub>In</i>	a = 3.7 c = 4.85	a =3.52 <sup>b</sup> c =4.61 <sup>b</sup>	56.59	-	2.83	-
<i>La phase hexagonale simple</i>	a= 3.38 c= 2.83	a=3.3583 <sup>c</sup> c=2.8055 <sup>c</sup>	43.65	-	3.97	-

<sup>a</sup> Référence [8] <sup>b</sup> Référence [9] <sup>c</sup> Référence [7]

Sur la base des données présentées dans cette série de tableaux, nous pouvons conclure que les résultats du calcul sont en bon accord avec les mesures expérimentales pour ce qui concerne les paramètres de maille et les modules de compression.

Nous Trouvons que le module de compression est plus faible pour la phase la moins stable, qui est la phase hexagonale simple et ce pour tous les quatre matériaux. Les valeurs du module de compression pour les deux phases cotunnite et Ni<sub>2</sub>In sont plutôt proches mais c'est

la phase Ni<sub>2</sub>In qui présente la rigidité la plus élevée bien qu'elle soit moins stable que la phase cotunnite.

**Tableau III.4** Propriétés structurales de SrH<sub>2</sub>

<i>Structure</i>	<i>Paramètres de maille à l'équilibre (Å)</i>		<i>Module de Compression B<sub>0</sub> (GPa)</i>		<i>B<sub>0</sub>'</i>	
	<i>Notre calcul</i>	<i>Exp.</i>	<i>Notre calcul</i>	<i>Exp.</i>	<i>Notre calcul</i>	<i>Exp.</i>
<i>La phase cotunnite</i>	a = 6.37 b = 3.85 c = 7.37	a = 6.361 <sup>a</sup> b = 3.857 <sup>a</sup> c = 7.303 <sup>a</sup>	35.03	41.4 <sup>b</sup>	6.907	3.13 <sup>b</sup>
<i>La phase Ni<sub>2</sub>In</i>	a = 4.02 c = 5.06	a = 3.9583 <sup>b</sup> c = 5.2527 <sup>b</sup>	46.86	41.3 <sup>b</sup>	3.265	3.87 <sup>b</sup>
<i>La phase hexagonale simple</i>	a = 3.60 c = 3.00	a = 3.3583 <sup>c</sup> c = 2.8055 <sup>c</sup>	44.01	39 <sup>b</sup>	3.096	3.92 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Référence [10] <sup>b</sup> Référence [11] <sup>c</sup> Référence [7]

**Tableau III.5** Propriétés structurales de MgH<sub>2</sub>

<i>Structure</i>	<i>Paramètres de maille à l'équilibre (Å)</i>		<i>Module de Compression B<sub>0</sub> (GPa)</i>		<i>B<sub>0</sub>'</i>	
	<i>Notre calcul</i>	<i>Exp.</i>	<i>Notre calcul</i>	<i>Exp.</i>	<i>Notre calcul</i>	<i>Exp.</i>
<i>La phase cotunnite</i>	a = 5.22 b = 3.18 c = 6.00	a = 4.9536 <sup>a</sup> b = 2.9453 <sup>a</sup> c = 5.6677 <sup>a</sup>	65.21	-	3.2	-
<i>La phase Ni<sub>2</sub>In</i>	a = 3.21 c = 4.72	a = 3.210 <sup>b</sup> c = 5.213 <sup>b</sup>	66.09	-	3.05	-
<i>La phase hexagonale simple</i>	a = 3.00 c = 2.74	a = 3.2592 <sup>c</sup> c = 2.979 <sup>c</sup>	60.25	-	4.255	-

<sup>a</sup> Référence [12] <sup>b</sup> Référence [13] <sup>c</sup> Référence [7]

### III.2.2 la pression de transition :

La différence entre les énergies totales des trois structures nous permet de prédire les pressions de transitions.

La valeur de la pression de transition peut être calculée en utilisant la pente entre les deux courbes représentant la variation de l'énergie en fonction du volume pour les deux phases, ou plus simplement suivant la formule :

$$\tan \alpha = \frac{\Delta E}{\Delta V} = \frac{(E_1 - E_2)}{(V_1 - V_2)}$$

$$P = -\frac{\Delta E}{\Delta V}$$

Tel que P est la pression de transition de phase.

Le tableau III.6 donne les pressions de transition calculées pour chaque hydrure.

**Tableau III.6** Pressions de transition calculées pour les quatre hydrures étudiés

<i>Hydrure</i>	<i>Transition</i>	<i>Pression de transition (GPa)</i>	
		<i>Notre calcul</i>	<i>Exp.</i>
<b><i>BaH<sub>2</sub></i></b>	Cotunnite → Ni <sub>2</sub> In	0.62	1.6 <sup>a</sup> , 2.5 <sup>b</sup>
	Ni <sub>2</sub> In → Hexagonal simple	27.08	50 <sup>b</sup>
<b><i>CaH<sub>2</sub></i></b>	Cotunnite → Ni <sub>2</sub> In	1.31	15 <sup>c</sup>
	Ni <sub>2</sub> In → Hexagonal simple	52.15	-
<b><i>SrH<sub>2</sub></i></b>	Cotunnite → Ni <sub>2</sub> In	6	10 <sup>b</sup>
	Ni <sub>2</sub> In → Hexagonal simple	64.91	-
<b><i>MgH<sub>2</sub></i></b>	Cotunnite → Ni <sub>2</sub> In	91.6	-
	Ni <sub>2</sub> In → Hexagonal simple	95.34	-

<sup>a</sup> Référence [7]. <sup>b</sup> Référence [14]. <sup>c</sup> Référence [15]

Les pressions de transition calculées ne sont pas en accord numérique avec les données expérimentales. Toutefois, l'ordre de grandeur est plus ou moins préservé.

### III.3 Propriétés électroniques :

Les propriétés électroniques des quatre hydrures considérés ont été étudiées en utilisant les paramètres de maille d'équilibre calculés. Nous avons continué nos calculs en utilisant toujours l'approximation du gradient généralisé GGA pour l'énergie d'échange et corrélation.

#### III.3.1 Densités d'état électroniques (DOS) :

Les figures III.5 à III.8 présentent les densités d'états électroniques totales et partielles pour les quatre hydrures étudiés dans les trois structures cristallines considérées.

Nous observons que pour l'ensemble des quatre hydrures, la phase hexagonale simple a une densité d'états électroniques à caractère métallique. Ceci est conforme avec la plupart des études qui confirment que les matériaux, même isolants, tendent à avoir un gap énergétique de plus en plus petit avec l'augmentation de la pression jusqu'au passage à la métallité complète. La valeur de la densité d'états électronique au niveau de Fermi pour cette structure est toutefois très faible, suggérant une conductivité électronique très réduite.

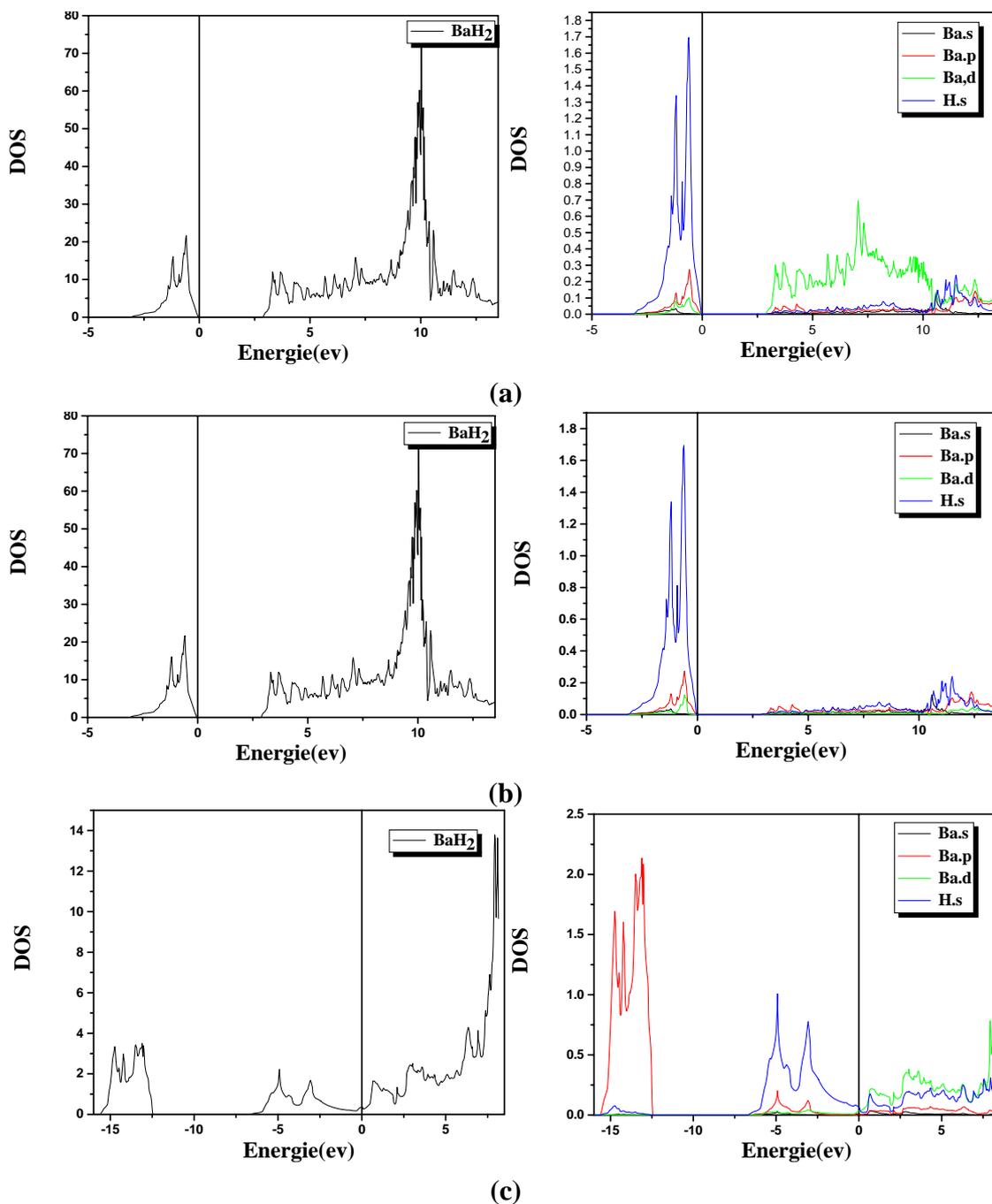
Les deux autres structures, notamment la structure cotunnite et la structure  $Ni_2In$  présentent un gap énergétique pour les quatre hydrures, à l'exception du  $MgH_2$  dans la structure  $Ni_2In$ .

En effet, le  $MgH_2$  présente une densité d'états électronique de la phase  $Ni_2In$  avec une valeur non nulle au niveau de Fermi. La métallité de la phase  $Ni_2In$  pour le  $MgH_2$  est cohérente avec les valeurs des pressions de transition très élevées pour ce matériau comparées aux trois autres.

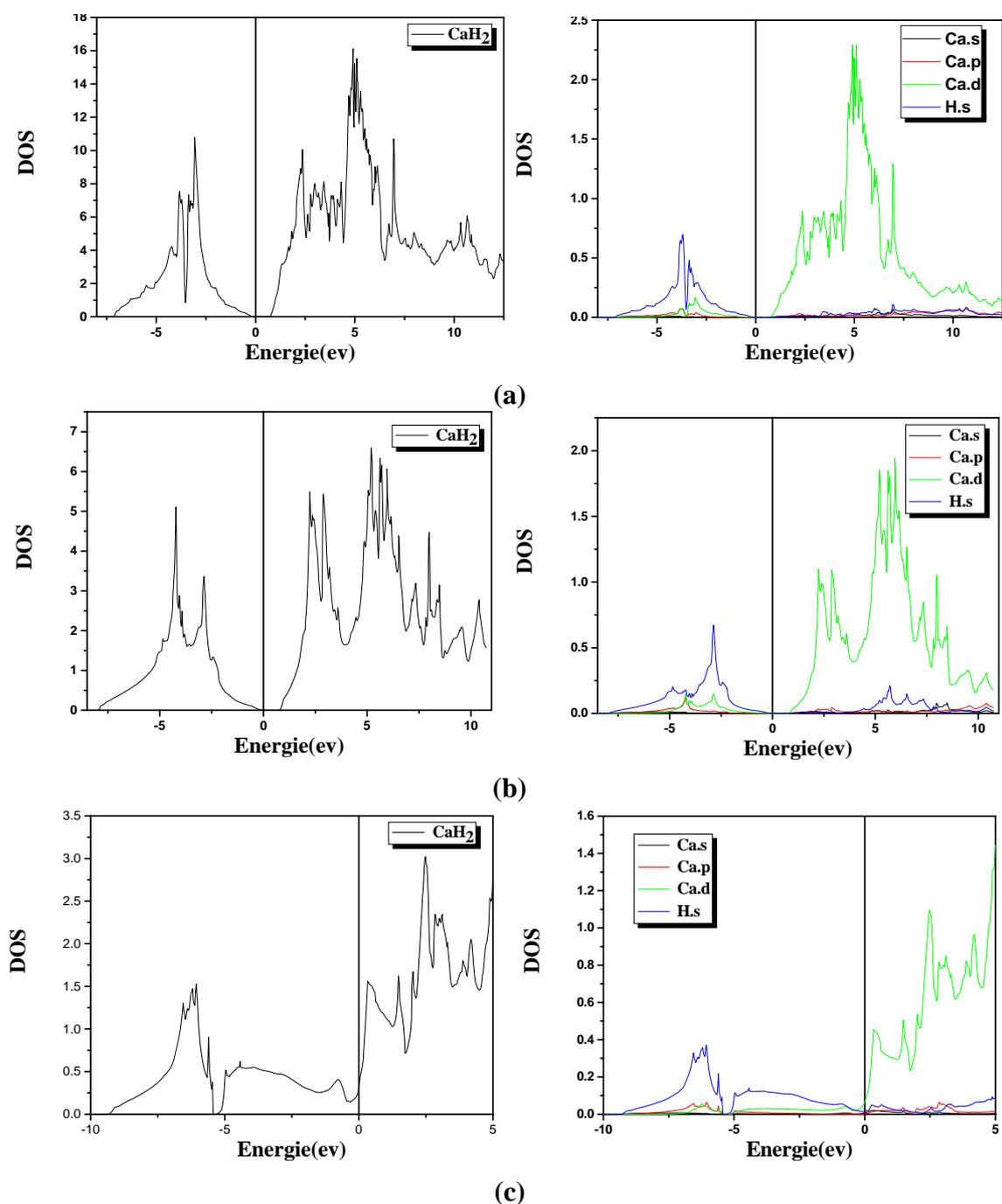
Les valeurs du gap énergétique calculées pour les quatre matériaux sont présentées sur le tableau III.7. Nous remarquons que la valeur du gap énergétique ne varie que très légèrement pour le  $BaH_2$  et le  $CaH_2$  à la différence des deux autres matériaux, notamment le  $SrH_2$  et le  $MgH_2$ .

**Tableau III.7** Gaps énergétiques calculés (eV) pour les quatre hydrures étudiés

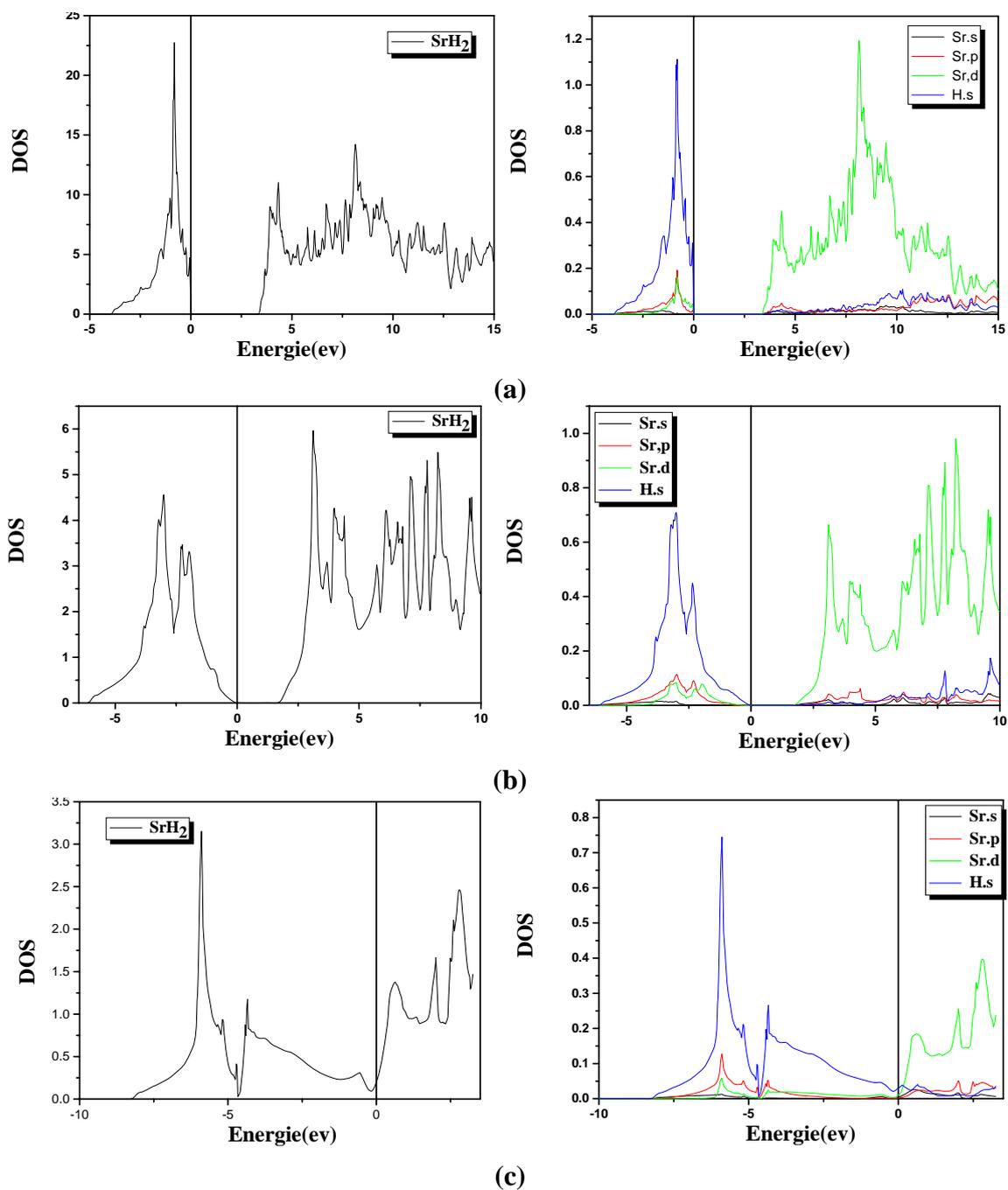
Hydrure	Phase		
	Cotunnite	$Ni_2In$	Hexagonale simple
$BaH_2$	2.83	2.84	0
$CaH_2$	0.84	0.79	0
$SrH_2$	3.42	1.68	0
$MgH_2$	1.75	0	0



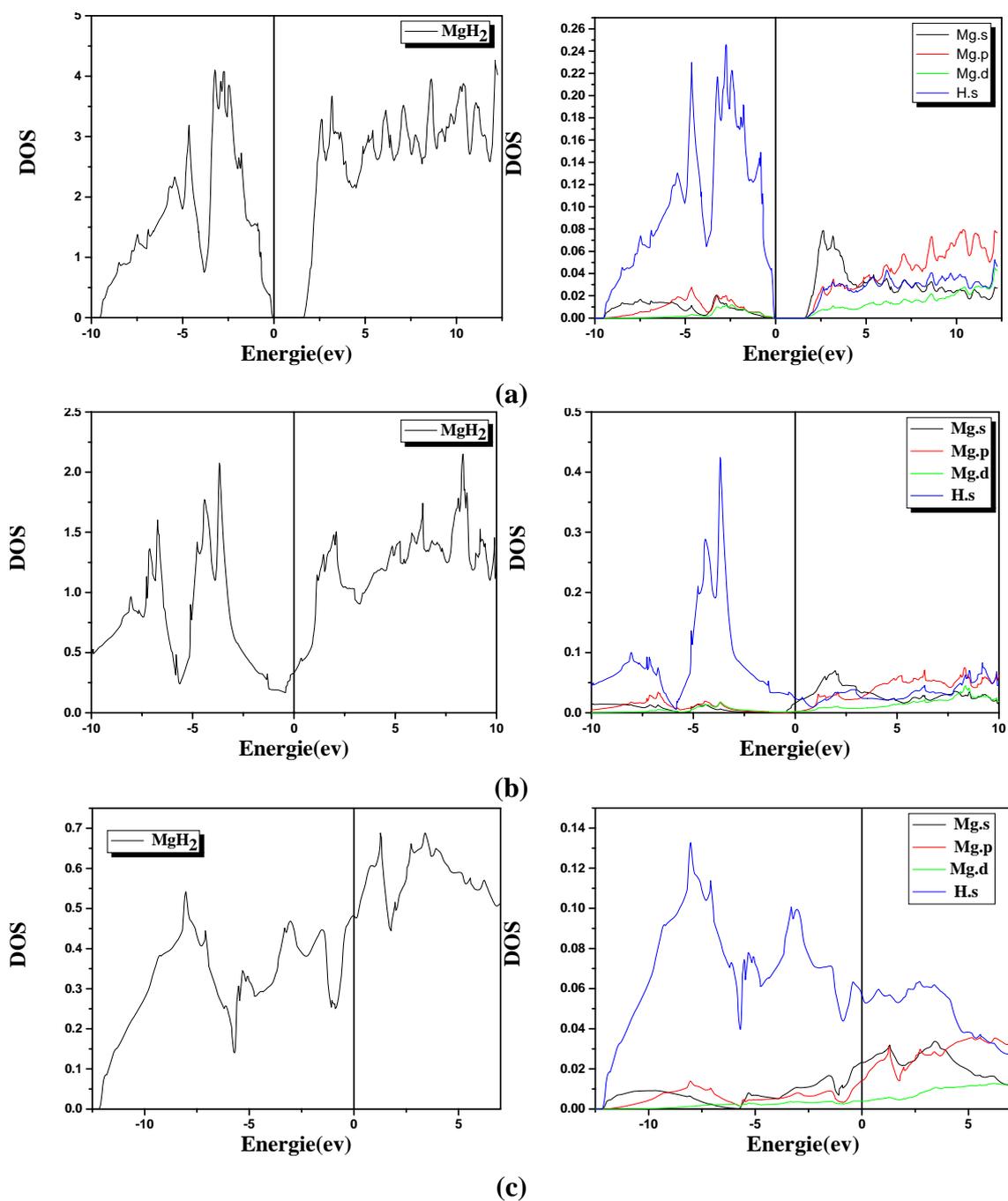
**Figure (III.5):** Densités d'états électroniques totales et partielles pour le  $BaH_2$  dans la phase : (a) cotunnite, (b)  $Ni_2In$  et (c) hexagonal simple.



**Figure (III.6):** Densités d'états électroniques totales et partielles pour le  $\text{CaH}_2$  dans la phase : (a) cotunnite, (b)  $\text{Ni}_2\text{In}$  et (c) hexagonal simple



**Figure (III.7):** Densités d'états électroniques totales et partielles pour le  $\text{SrH}_2$  dans la phase : (a) cotunnite, (b)  $\text{Ni}_2\text{In}$  et (c) hexagonal simple



**Figure (III.8):** Densités d'états électroniques totales et partielles pour le  $\text{MgH}_2$  dans la phase : (a) cotunnite, (b)  $\text{Ni}_2\text{In}$  et (c) hexagonal simple

Les densités d'états électroniques pour les deux premiers hydrures ( $\text{BaH}_2$  et  $\text{CaH}_2$ ) sont très similaires lorsqu'on passe de la phase cotunnite à la phase  $\text{Ni}_2\text{In}$ , avec des valeurs du gap énergétique également très proches. Ceci peut être expliqué par la similarité entre les structures cristalline. En vérité, le groupe  $P6_3/mmc$  (dont est issue la phase  $\text{Ni}_2\text{In}$ - qui est hexagonale compacte) est un supergroupe du groupe  $Pnma$  (dont est issue la phase cotunnite); ainsi, le changement structurale peu être résumé en un déplacement graduel des atomes d'hydrogène depuis les positions 4c (phase cotunnite) jusqu'aux positions 2a et 2d (phase hexagonal  $\text{Ni}_2\text{In}$ ), s'agissant d'une transition du premier ordre. Vu que la pression de transition est relativement faible pour ces deux structures, l'environnement atomique n'a pas dû être largement modifié lors de la transition impliquant ainsi des liaisons chimiques similaires et des structures électroniques analogues.

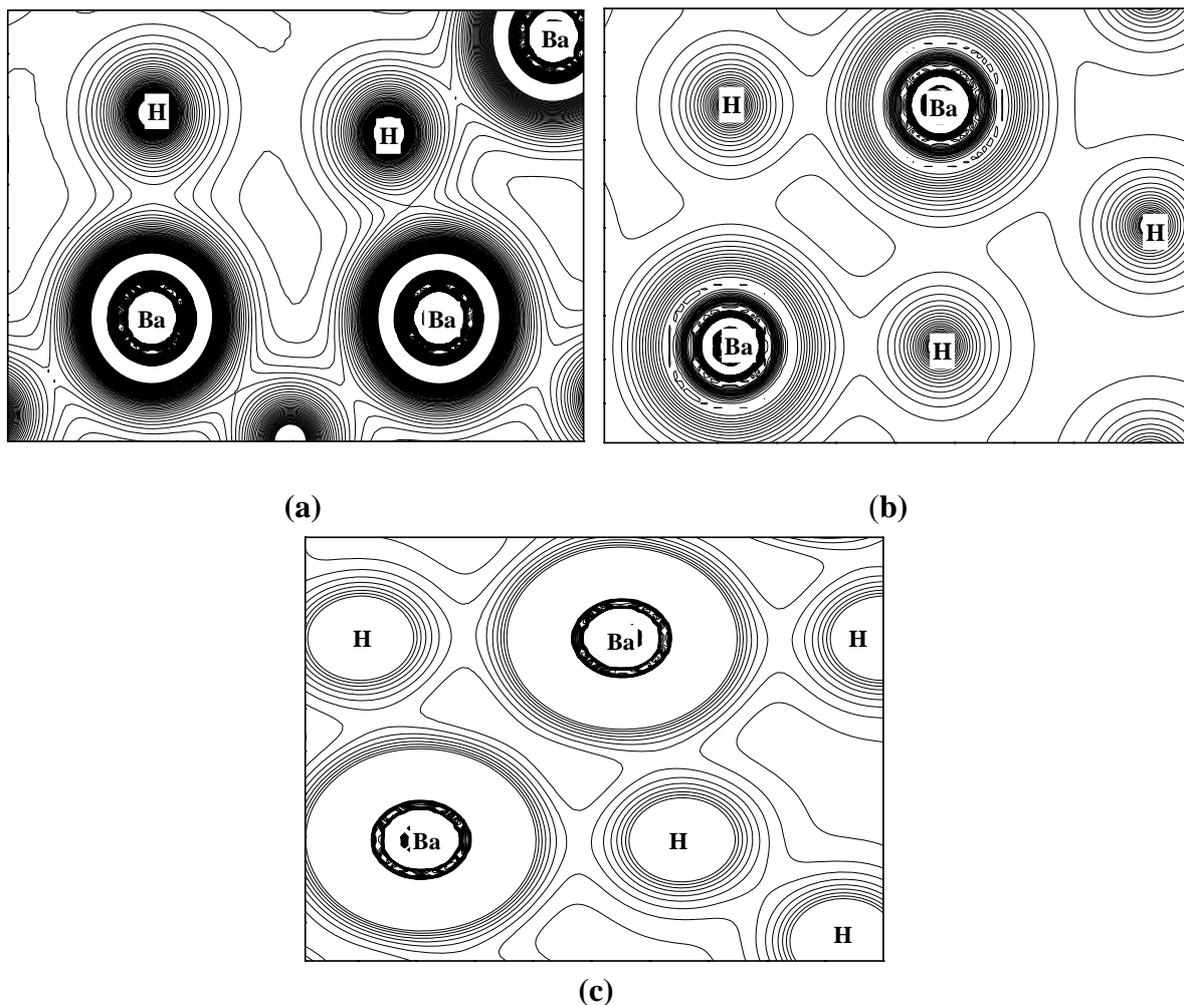
Pour les deux autres hydrures ( $\text{SrH}_2$  et  $\text{MgH}_2$ ) ainsi que pour la phase hexagonale simple pour l'ensemble des matériaux, d'une manière générale la structure électronique est sensiblement modifiée lorsque le système est déformé (lorsque le matériau se transforme d'une phase à l'autre). La propriété la plus sensible aux variations de la pression étant le gap énergétique, les hydrures possèdent tous DOS métallique à haute pression.

### III.3.1 les densités de charge électronique:

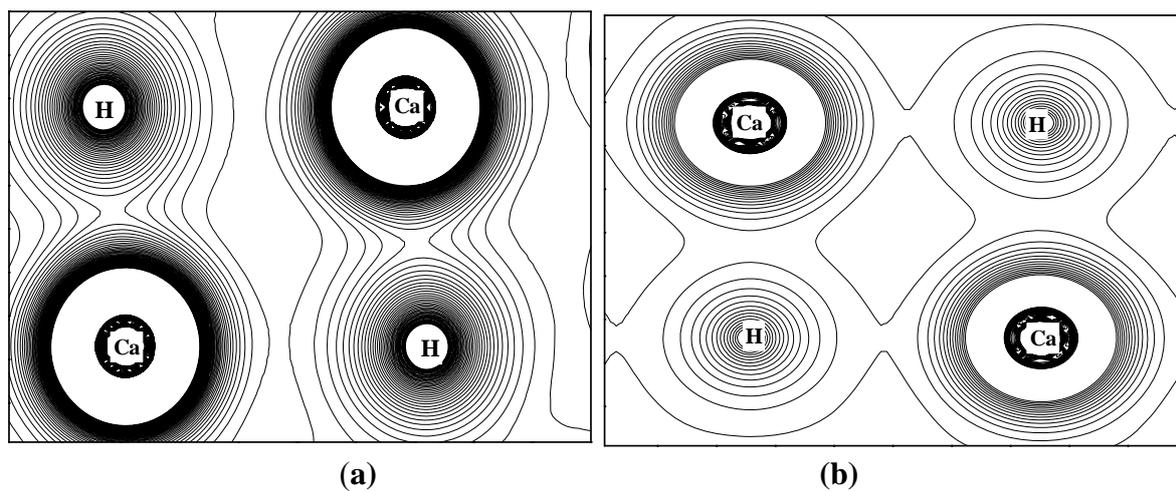
Le calcul de la densité de charge électronique qui est présentée généralement dans un plan ou selon une direction, nous informe sur le transfert de charge et par conséquent sur la nature ionique ou covalente de la liaison.

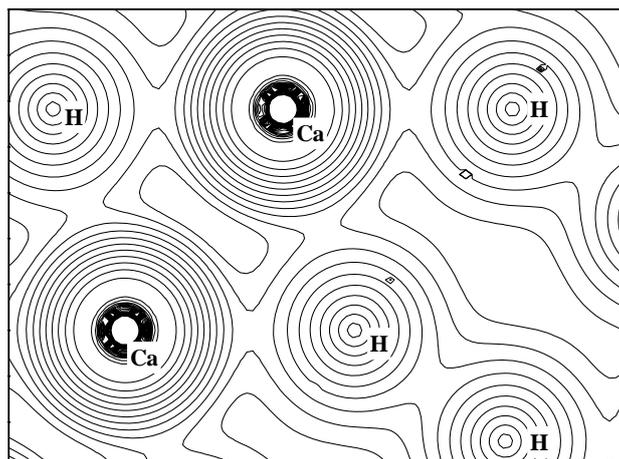
Ainsi, pour visualiser la nature du caractère des liaisons des hydrures considérés, nous avons calculé la densité de charge de valence dans le plan (010) pour la phase cotunnite et (110) pour les deux autres phases.

Les figures III.9 à III.12 présentent les densités de charges électroniques calculées pour les quatre hydrures dans les trois phases considérées.



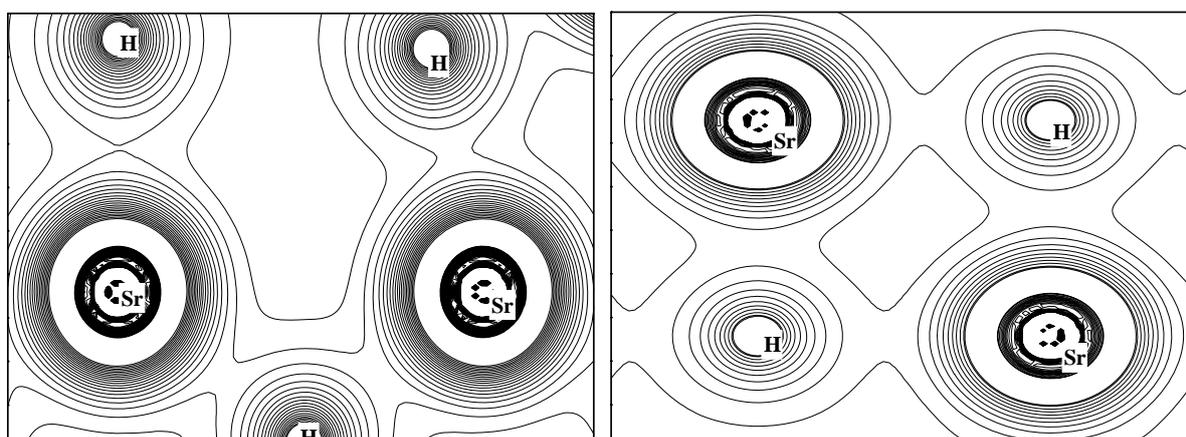
**Figure III.9:** Contours de la densité de charge électronique du  $\text{BaH}_2$  dans le plan (010) pour la phase cotunnite et (110) dans les phases  $\text{Ni}_2\text{In}$  et hexagonale simple





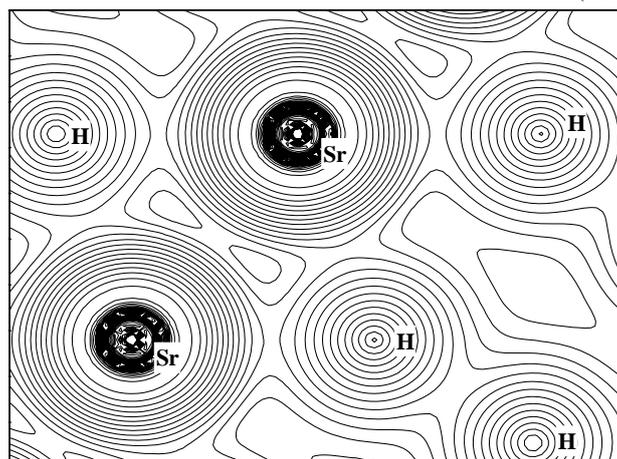
(c)

**Figure (III.10):** Contours de la densité de charge électronique du  $\text{CaH}_2$  dans le plan (010) pour la phase cotunnite et (110) dans les phases  $\text{Ni}_2\text{In}$  et hexagonale simple



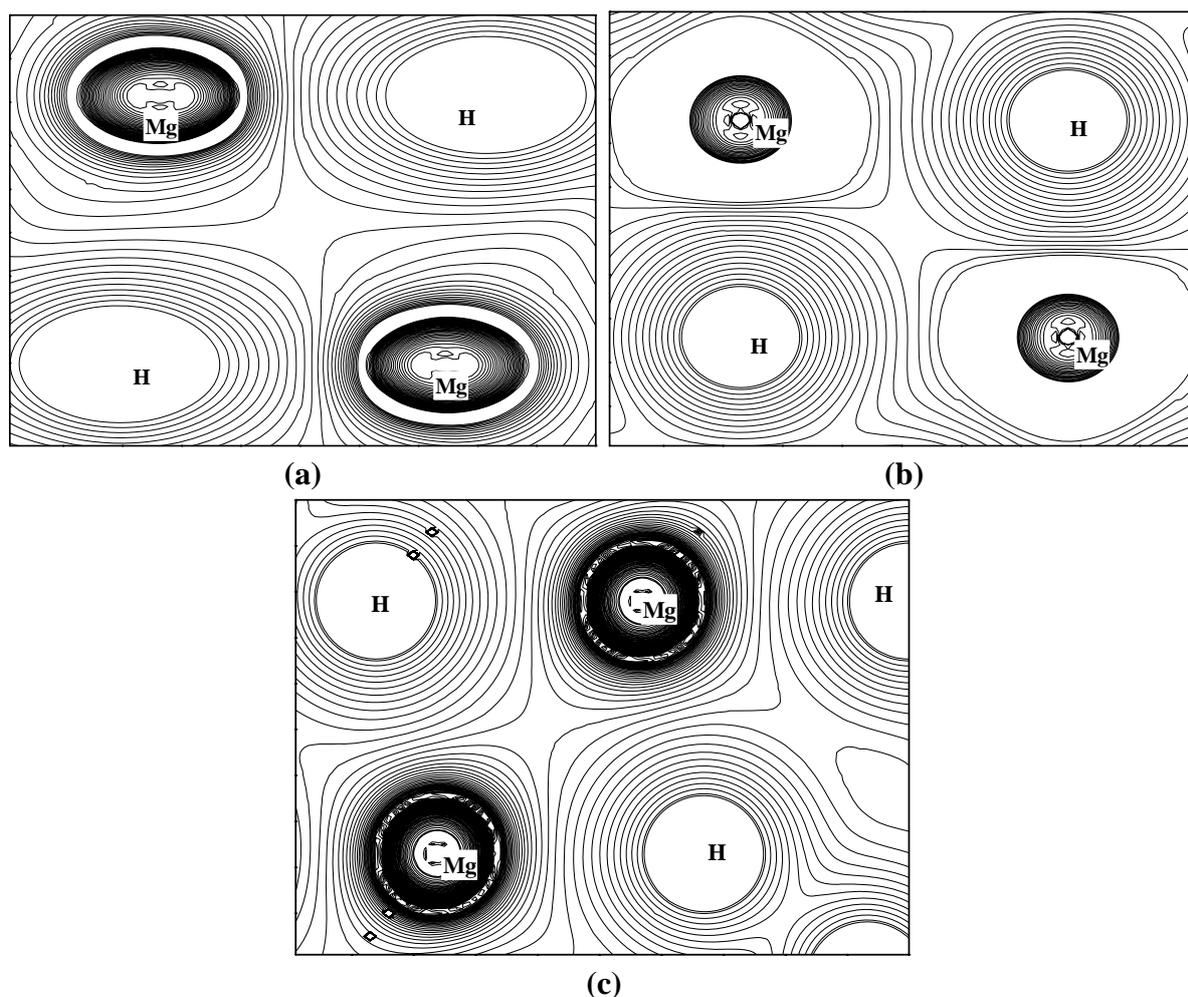
(a)

(b)



(c)

**Figure (III.11):** Contours de la densité de charge électronique du  $\text{SrH}_2$  dans le plan (010) pour la phase cotunnite et (110) dans les phases  $\text{Ni}_2\text{In}$  et hexagonale simple



**Figure (III.12):** Contours de la densité de charge électronique du  $\text{MgH}_2$  dans le plan  $(010)$  pour la phase cotunnite et  $(110)$  dans les phases  $\text{Ni}_2\text{In}$  et hexagonale simple

Les densités de charge électroniques pour les trois hydrures ( $\text{BaH}_2$ ,  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{SrH}_2$ ) présentent plusieurs points de similitudes pour les trois phases. La liaison est un mélange d'un caractère covalent entre les atomes mixtes avec un degré non négligeable d'ionicté puisque la répartition de charge n'est pas homogène concentré autour d'un atome par rapport à l'autre.

Mais pour le  $\text{MgH}_2$  la quantité de charge électronique dans la zone interstitielle est non négligeable suggérant un caractère métallique, ce qui est confirmé par les densités d'états électroniques calculées précédemment.

### Références:

- [1] P. Blaha, K.Schwarz, J.Luitz, Wien2k, A Full Potentiel Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties, Vienna University of technology, Austria, 2001.
- [2] Perdew J. P. and Wang Y. 1992 Phys. Rev. B 45, 13 244.
- [3] J. P.Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 77, 3865 (1996).
- [4] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30, 5390 (1944).
- [5] W. Bronger, S. Chi-Chien, P. Müller, Z. Anorg. Allg. Chem. 545(1987) 69.
- [6] Ab initio prediction of high-pressure structural phase transition in BaH<sub>2</sub>. Wei Luo, Rajeev Ahuja. Journal of Alloys and Compounds 446-447(2007) 405-408.
- [7] Structure and electronic properties of BaH<sub>2</sub> at high pressure. John S. Tse, Zhe Song, Yansun Yao, Jesse S. Smith, Serge Desgreniers, Dennis D. Klug. Solid State Communications 149 (2009) 1944-1946.
- [8] E. Zintl, A. Harder, Z. Electrochem. 41(1935) 33.
- [9] Pressure-induced structural phase transition of alkaline-earth dihydrides. K. Kinoshita, M. Nishimura, Y. Akahama and H. Kawamura. Graduate School of Material Science, University of Hyogo, 3-2-1, Kamigori, Hyogo 678-1297, Japan
- [10] T. Sichla, H. Jacobs, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 33(1996) 453.
- [11] High-density strontium hydride: An experimental and theoretical study. Jesse S. Smitha, Serge Desgreniers, Dennis D. Klug, John S. Tse. Solid State Communications 149 (2009) 830-834.
- [12] Structural Phase Transition of Rutile-Type MgH<sub>2</sub> at High Pressures. Toru MORIWAKI, Yuichi AKAHAMA, Haruki KAWAMURA, Satoshi NAKANO and Kenichi TAKEMURA Journal of the Physical Society of Japan 75(2006) 074603
- [13] H. Nakamura, D. Nguyen-Manh, G. Pettifor, J. Alloys Compd. 281 (1998) 81

[14] Pressure-induced phase transition of BaH<sub>2</sub>: Post Ni<sub>2</sub>In phase. K. Kinoshita, M. Nishimura, Y. Akahama, H. Kawamura. *Solid State Communications* 141 (2007) 69–72

[15] J.S. Tse, D.D. Klug, S. Desgreniers, J.S. Smith, R. Flacau, Z. Liu, J. Hu, N. Chen, D.T. Jiang, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 134108

# *Conclusion générale*

## Conclusion générale

Dans le cadre de ce travail nous nous sommes intéressés à l'étude des hydrures des métaux alcalins terreux ( $MH_2$  avec  $M=Mg, Ca, Sr$  et  $Ba$ ) qui cristallisent dans la phase cotunnite (type- $PbCl_2$   $pnma$ ) aux conditions normales.

Nous avons entamé notre travail d'abord par examiner les trois structures cristallines :  $PbCl_2$ ,  $Ni_2As$  et  $SH$  pour l'ensemble des quatre hydrures étudiés afin de déterminer leur stabilité relative et éventuellement leurs pressions de transition. Ensuite, nous avons effectué une analyse de la structure électronique de chaque phase pour mieux comprendre la modification des liaisons chimiques lors de la transformation de phase structurale. Pour cela, nous avons utilisé la méthode des ondes planes linéarisées augmentées à potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Les calculs présentés dans ce travail, nous fournissent une description détaillée des propriétés structurales et électroniques tels que la densité d'état, et la densité de charge.

Dans un premiers temps, nous avons d'abord calculé les propriétés structurales: le paramètre de maille, le module de compressibilité et sa dérivée, ceci à été fait pour les trois structures suivantes: cotunnite,  $Ni_2In$  et  $SH$  pour les quatre hydrures étudiés.

Les résultats obtenus indiquent clairement que pour l'ensemble des hydrures, la structure hexagonale simple correspond à l'énergie la plus élevée, ce qui confirme que c'est une phase à haute pression, moins stable que les deux autres. Ceci est en accord avec la littérature, notamment avec les données expérimentales. Les résultats pour le  $BaH_2$ ,  $SrH_2$ ,  $CaH_2$  et  $MgH_2$  sont en bon accord avec les données expérimentales disponibles dans la littérature qui affirment que ces matériaux sont stables dans la phase cotunnite.

Ensuite, nous avons déterminé la pression de transition de phase sous l'effet de la pression pour les différentes phases des hydrures étudiés. Les pressions de transition trouvées sont plus élevées pour la transition entre la phase  $Ni_2In$  et la phase  $SH$  que pour la transition entre la phase cotunnite et la phase  $Ni_2In$ .

La dernière étape de notre travail est consacrée à l'étude des propriétés électroniques de ces hydrures en déterminant les densités d'état et les densités de charge dans les trois structures pour les quatre hydrures étudiés.

L'étude des densités d'états et des densités de charge des hydrures, nous a permis de faire les conclusions suivantes :

- ✓ L'existence du gap énergétique dans les phases cotunnite et  $\text{Ni}_2\text{In}$  ce qui nous confirme le caractère non métallique des quatre matériaux (sauf pour le  $\text{MgH}_2$  dans la phase  $\text{Ni}_2\text{In}$ ) et leur absence dans la phase Hexagonal simple ce qui nous confirme le caractère métallique des quatre matériaux à haute pression et la valeur de la densité d'états électronique au niveau de Fermi pour cette structure est toutefois très faible, suggérant une conductivité électronique très réduite.

En effet, le  $\text{MgH}_2$  présente une densité d'états électronique de la phase  $\text{Ni}_2\text{In}$  avec une valeur non nulle au niveau de Fermi. La métallicité de la phase  $\text{Ni}_2\text{In}$  pour le  $\text{MgH}_2$  est cohérente avec les valeurs des pressions de transition très élevées pour ce matériau comparées aux trois autres.

- ✓ Le type de liaison dans ces matériaux est un mélange d'un caractère covalent entre les atomes mixtes avec un degré non négligeable d'ionicté.

## Résumé

Les hydrures des métaux alcalino-terreux ( $MH_2$  avec  $M=Mg, Ca, Sr$  et  $Ba$ ) sont caractérisés par le changement de leur structure à haute pression. La transformation de phase à haute pression s'accompagne d'une réduction du volume, il est certain qu'il ait également une modification des liaisons chimiques, ce qui permet de spéculer sur un caractère métallique dans la polymorphe haute pression.

Le but de ce travail est d'examiner les trois structures cristallines :  $PbCl_2$ ,  $Ni_2As$  et  $SH$  pour l'ensemble des quatre hydrures afin de déterminer leur stabilité relative et éventuellement leurs pressions de transition. Ensuite, d'analyser la structure électronique de chaque phase pour mieux comprendre la modification des liaisons chimiques lors de la transformation de phase structurale. Pour cela, nous avons utilisé la méthode des ondes planes linéaires augmentées à potentiel total (FP-LAPW) basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

**Mots Clé :** les hydrures des métaux alcalino-terreux; haute pression ; propriétés structurales et électroniques ; transition de phase ; calcul abinitio.

## Abstract

Alkaline earth metal Hydrides ( $MH_2$  with  $M=Mg, Ca, Sr$  and  $Ba$ ) are characterized by structural phase transformation at high pressures. These is accompanied by a volume reduction and certainly changes in chemical bonding. One can speculate on metallic character in the high pressure polymorph.

The aim of this work is to examine the three crystal structures:  $PbCl_2$ ,  $Ni_2As$  and  $SH$  for all four hydrides to determine their relative stability and eventually transition pressures. Then, to analyze the electronic structure of each phase for better understanding of the chemical bonds changes during structural phase transformation. For this, we used the full potential linear augmented plane wave method (FP-LAPW) based on the density functional theory (DFT).

**Keywords:** alkaline earth metals hydrides, high-pressure phase transition; abinitio calculation.

## ملخص:

تتميز هيدريدات المعادن القلوية الترابية ( $MH_2$  مع  $M=Mg, Ca, Sr, Ba$ ) بتغير بنيتها تحت ضغط عال. يرافق هذا التحول في البنية في مرحلة الضغط العالي انخفاض في الحجم، ومن المؤكد أنه أيضا تغير في الروابط الكيميائية، وهذا ما يسمح للمضاربة على الطابع المعدني في مفصصة الضغط العالي.

الهدف من هذا العمل هو دراسة البنيات الثلاث:  $PbCl_2$ ,  $Ni_2As$  و  $SH$  من أجل جميع الهيدريدات الأربعة لتحديد استقرارها النسبي و ضغوط انتقالها، ثم تحليل البنية الالكترونية في كل مرحلة لفهم أفضل للتغير في الروابط الكيميائية خلال مرحلة تحول البنية. لهذا، استخدمنا طريقة (FP-LAPW) المرتكزة على نظرية (DFT).

**كلمات المفاتيح:** هيدريدات المعادن القلوية الترابية؛ ارتفاع الضغط؛ الخواص البنيوية و الالكترونية؛ انتقال الحالة؛ طريقة abinitio.