

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE 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 MATIERE CONDENSEE ET DE SEMI-CONDUCTEURS

Présenté par :

M^{elle} Imène MEDJAOUI

THÈME

Etude du premier principe de la phase de Laves de
l'alliage $\text{CaLi}_{2-x}\text{Mg}_x$

Soutenue le : / / 2010 devant la commission d'examen :

Pr. Abdennour BENZAIK
Pr. Ghouti MERAD
Pr. Ahmed HOUARI
Dr. Houda I. FARAOUN

Président
Examineur
Examineur
Rapporteur

Université de Sidi Belabes
Université de Tlemcen
Université de Tlemcen
Université de Tlemcen

Année Universitaire 2010 -2011

Remerciements

Après les louanges à Dieu miséricordieux, guide de l'univers, que son salut et sa bénédiction soient portés sur son prophète Mohamed.

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au laboratoire d'Etude et Prédiction des Matériaux (LEPM) de l'Unité de recherche de matériaux et des énergies renouvelables (URMER) à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, sous la direction de Monsieur G. Merad, Professeur à l'université de Tlemcen. Je tiens à le remercier pour m'avoir accueilli dans d'excellentes conditions.

Mes profonds remerciements vont à M^{elle} Houda Imane Faraoun, maître de conférence à l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, pour m'avoir proposé ce travail et encadré. Aussi qu'elle soit remerciée pour ses conseils. Merci mademoiselle.

Je veux adresser tous mes remerciements à Mr A. BENZAIER, Professeur à l'université de Djillali Liabes de Sidi Bel Abbés, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

J'exprime également ma gratitude à Mr A. Houari, Professeur à l'université d'Abou Bekr Belkaid de Tlemcen et Mr G. Merad, Professeur à l'université d'Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, qui ont accepté d'examiner ce travail et de me faire l'honneur de participer au jury.

Mes vifs remerciements vont adresser à Ammaria, Fatima Zohra et Mostafa Kerim qui m'ont supporté tout au long de ce travail, ainsi à Amina, Hayet, Samiha, Brahim, Hocine, Sara, Fatiha, Malika, Samia et Fatiha et tous les membres du laboratoire d'Etude et de prédiction des Matériaux qui, de près ou de loin, ont contribué au bon déroulement de ce mémoire.

Je tiens à remercier également mes très chères amies Aïcha, Ammaria, Nadjet et Rahma, votre amitié m'est très précieuse.

Ma reconnaissance va également envers tous les enseignants qui ont contribué et participé à ma formation, du primaire à là où je suis.

A

ma chère mère

mon cher père

et toute ma famille

SOMMAIRE

Introduction général	1
Chapitre I : Généralités	
I.1 L'hydrogène	3
I.1.1 Stockage d'hydrogène.....	4
I.1.2 Propriétés thermodynamique	5
I.1.2.1 Réaction d'un métal avec l'hydrogène	5
I.1.2.2 CPI : Courbes pression composition Isothermes	6
I.1.3 Autre mécanisme de stockage : stockage par adsorption.....	9
I.1.4 Utilisation d'hydrogène	10
I.2 Familles d'intermétalliques et leurs hydrures	11
I.2.1 La famille AT.....	11
I.2.2 La famille AT ₂	11
I.2.3 La famille AT ₅	11
I.2.4 Alliages BCC	12
I.3 Généralités sur les phases de Laves	12
I.3.1 C14 12	
I.3.2 C15.....	13
I.3.3 C36	14
I.4 Modification des propriétés physiques après insertion d'hydrogène.....	16
I.4.1 Mécaniques	17
I.4.2 Thermiques	17
I.4.3 Optiques	17
I.4.4 Modification des propriétés des phases de Laves hydrurés AT ₂ -H _x	17
Références	18
Chapitre II : Cadre théorique des calculs ab initio	
II.1 Introduction	19
II.1.1 Expression de l'Hamiltonien	19
II.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer	20
II.1.3 Approximation de Hartree-Fock.....	21
II.2 DFT : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	23
II.2.1 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn	24
a) Le premier théorème	24
b) Le deuxième théorème (principe variationnel)	24
II.2.2 Approche de Kohn-Sham	24
II.3 Potentiel d'échange et corrélation : LDA et GGA	26
II.3.1 Approximation total de la densité LDA	26
II.3.2 L'approximation généralisée de gradient GGA	27
II.4 Méthodes de calcul	27
II.4.1 La méthode des ondes planes augmentées linéarisés (FP-LAPW)	27
II.4.1.1 La méthode APW	28

II.4.1.2 Principes de la méthode FP-LAPW	29
II.4.2 La méthode des pseudopotentiels abinitio.....	30
Références	32
Chapitre III : Interprétation des résultats	
Introduction	33
1^{ère} partie : Calcul des propriétés structurales et électroniques des composés CaLi₂ et CaMg₂	
III.1.1 Détail de calcul.....	
.....	33
III.1.2 Propriétés structurales	34
III.1.2 Propriétés électroniques	35
III.1.2.1 Densité d'état électronique DOS.....	35
III.1.2.2 Structure de bandes énergétiques	37
III.1.2.3 Densité de charge électronique.....	38
2^{ème} partie : Calcul des propriétés électronique et la stabilité énergétique de l'alliage CaLi₂Mg_x	
III.2.1 Stabilité énergétique	41
Références	44
Conclusion général.....	45

Introduction générale

Afin d'enrayer le dérèglement climatique actuel, dont l'augmentation néfaste de l'effet de serre dû à l'utilisation à grande échelle de combustibles fossiles comme source d'énergie, et l'épuisement progressif de ces derniers, une transition vers de nouvelles énergies (nucléaires et renouvelables) non émettrices de dioxyde de carbone est nécessaire. L'hydrogène, vecteur d'énergie neutre en dioxyde de carbone, pourrait y jouer un rôle important. Cependant, ses propriétés thermodynamiques interdisent de le stocker pur à des pressions modérées dans un volume raisonnable.

Parmi les méthodes novatrices qui ont le potentiel de devenir les plus favorables au stockage de l'hydrogène il y a les hydrures métalliques.

Les composés intermétalliques de type AB_2 avec la structure de phase de Laves ont attiré une très grande attention pour leur capacités de stockage d'hydrogène importante. Les phase de Laves sont classées en trois structures cristallines : structure hexagonale de type C14 ($MgZn_2$) du groupe d'espace $P63/mmc$, structure cubique de type C15 ($MgCu_2$) du groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ ($MgNi_2$), et structure C36 de type hexagonale du groupe d'espace $P63/mmc$.

Dans ce travail il s'agit d'examiner la stabilité énergétique et structurale de l'alliage $CaLi_{2-x}Mg_x$, en vue d'applications potentielles dans le domaine du stockage d'hydrogène.

Les propriétés physiques d'un solide sont en principe connues une fois sa structure électronique déterminée et interprétée où ces interprétations se fondent sur une représentation correcte de la structure électronique de ce solide. Plusieurs méthodes ont été élaborées pour la détermination de cette dernière.

Les études *ab-initio* menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses, et ont donné des résultats fiables comparées aux mesures expérimentales. Parmi ces méthodes *ab-initio*, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des plus précises, actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend trois chapitres. Le premier chapitre de cette thèse fera une présentation de l'hydrogène, son stockage, ses propriétés et son utilisation. En suite, une description des différentes familles des intermétalliques et leurs hydrures, puis un aperçu sur les phases de Laves. Les principales modifications des propriétés physiques des intermétalliques et des phases de Laves seront cités à la fin du chapitre.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons le cadre théorique des calculs *ab initio* : l'expression de l'hamiltonien et les approximations de Hartree-Fock et de Born-Oppenheimer, les fondements de la DFT, les approximations utilisées pour traiter les potentiels d'échange et corrélation ainsi que les détails sur la méthode de calcul utilisée.

Le troisième chapitre est consacré aux calculs effectués en exposant les résultats obtenus avec des interprétations.

Enfin, la conclusion générale permettra de résumer les principaux points de ce travail.

Chapitre I : Généralités

1 L'hydrogène

1.1 Stockage d'hydrogène

1.2 Propriétés thermodynamique

1.3 Autre mécanisme de stockage : stockage par adsorption

1.4 Utilisation d'hydrogène

2 Familles d'intermétalliques et leurs hydrures

3 Généralités sur les phases de Laves

4 Modification des propriétés physiques après insertion d'hydrogène

4.1 Mécaniques

4.2 Thermiques

4.3 Optiques

4.4 Modification des propriétés des phases de Laves

hydrurés $AT_2 - H_x$

I.1 L'hydrogène :

L'hydrogène est un élément idéal pour la génération d'énergie nouvelle. L'élément a une faible densité, écologique, et sans danger pour l'environnement. Cependant, il n'est pas encore possible de le stocker de manière économique.

Découvert par le chimiste anglais Henry Cavendish, l'hydrogène doit son nom au français Antoine Lavoisier. Dérivé de la langue grecque, le nom vient des deux mots : *hydro* = eau, et *gène* = générateur, donc le mot hydrogène signifie « générateur d'eau ». En effet, l'anglais Cavendish fut le premier chimiste à démontrer que, lorsque l'hydrogène et l'oxygène sont combinés, ils forment de l'eau.

L'hydrogène est le principal constituant du soleil et de la plupart des étoiles dont l'énergie provient de réactions de fusion thermonucléaire de l'hydrogène.

L'hydrogène est un métal (cristallise et forme des liaisons métalliques) solide à basse température (< 14K). Il est d'ailleurs situé dans la colonne des métaux alcalins dans la classification périodique. Toutefois, comme à l'état naturel il est gazeux, il n'est pas considéré en chimie comme métallique.

Parmi les caractéristiques qui font de l'hydrogène un important vecteur énergétique pour le futur :

- (i) l'hydrogène est un élément chimique simple, léger (plus que l'air), stable, peu réactif à température ambiante,
- (ii) il est facile à transporter,
- (iii) il peut être produit en quantités presque illimitées.

L'hydrogène est un gaz très volatil, incolore, inodore, insipide et non-polluant. L'hydrogène, du fait de sa légèreté, est caractérisé par une diffusivité [1].

Numéro atomique :	1
Masse atomique :	1.007825 g.mol⁻¹
Electronégativité de Pauling :	2,1
Masse volumique :	0,0899.10⁻³ g.cm⁻³ à 20 °C
Température de Fusion :	- 259,2 °C
Température d'ébullition :	- 252,8 °C
Rayon atomique (Van der Waals) :	0,12 nm
Rayon ionique :	0,208 (-1) nm
Isotopes :	Le deutérium et le tritium (respectivement 1 et 2 neutrons)
Configuration électronique :	1s¹
Energie de première ionisation :	1311 kJ.mol⁻¹
Découverte :	En 1671 par Boyle. Cavendish étudie ses propriétés. Lavoisier lui donne son nom.
Abondance :	C'est l'élément le plus abondant de l'univers et le troisième élément le plus abondant sur le globe terrestre

Tableau 1 : Principales caractéristiques chimiques et physiques de l'hydrogène [2].

I.1.1 Stockage d'hydrogène :

Le stockage de l'hydrogène désigne la mise en réserve de l'élément chimique Hydrogène en vue de sa mise à disposition.

La problématique du stockage de l'hydrogène est l'une des questions et défis technologiques et scientifiques les plus importants. Pourquoi est-il si problématique ? Parce que dans les conditions normales, l'hydrogène est sous forme gazeuse et a une densité de 0.09 kg/m^3 .

Il convient donc de le rendre plus dense pour pouvoir le stocker et le transporter dans des volumes raisonnables. Afin de comprendre les problèmes liés au stockage, le diagramme de phases de l'hydrogène est présenté figure 1.

Mais l'élément le plus léger de l'univers ne se laisse pas dompter facilement. Pour en retenir une quantité suffisante, on peut le liquéfier mais il faut une température extrêmement basse ($-253 \text{ }^\circ\text{C}$), ou bien le comprimer, mais à des pressions élevées (plusieurs centaines de bars).

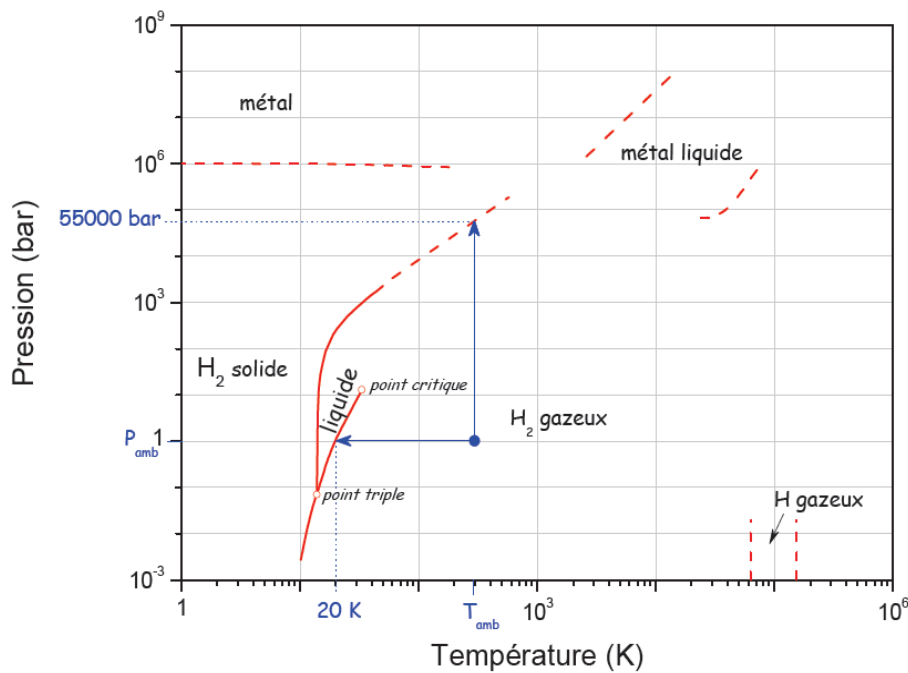


Figure 1 : Diagramme de phases de l'hydrogène [7].

Les scientifiques cherchent plutôt des composés dans lesquels l'hydrogène est chimiquement lié. Le méthanol est un candidat, mais la réaction produit du CO_2 . Les hydrures semblent plus intéressants. L'équipe suisse-norvégienne de l'ESRF s'est penchée sur l'un d'eux, un matériau bien connu, le borohydrure de lithium de formule LiBH_4 .

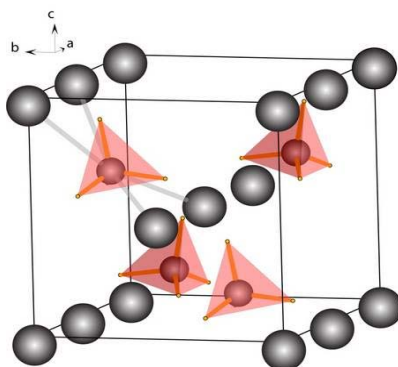


Figure 2 : La structure du borohydride de lithium. En gris, les atomes de lithium, en rose-orangé, les tétraèdres d'hydrure de bore, étonnamment proches, les atomes d'hydrogène n'étant éloignés que d'environ 1,9 angström. [3] Y. Filinchuk, D. Chernyshov, A. Nevidomskyy et V. Dmitriev

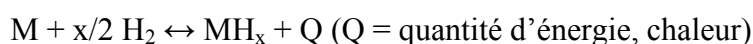
Les systèmes carbonés contrairement aux métaux sont peu denses, non toxiques et disponibles en grandes quantités pour un prix raisonnable. Mais le graphite par exemple ne peut contenir que très peu d'hydrogène à température ambiante. La polémique est de savoir si cela vaut la peine d'utiliser ces nanotubes carbonés, dont la production en grandes quantités est encore coûteuse, pour stocker l'hydrogène.

I.1.2 Propriétés thermodynamique :

I.1.2.1 Réaction d'un métal avec l'hydrogène :

Certains métaux ou alliages ont la propriété de réagir avec l'hydrogène et le produit obtenu, composé défini ou solution solide, est appelé *hydrure*.

La réaction s'écrit schématiquement :



La réaction est exothermique lors de l'absorption et endothermique lors de la désorption. La force de la liaison métal-hydrogène dépend du nombre d'atomes d'hydrogène mis en jeu dans la réaction, des distances hydrogène-hydrogène et métal-hydrogène dans le solide, ainsi que de la taille de l'atome métallique. Les liaisons entre les atomes métalliques et l'hydrogène sont toutefois plus de nature métallique que covalente ou ionique. La quantité x d'hydrogène absorbée par le métal représente la capacité d'absorption du composé et est exprimée soit en nombre d'atomes d'hydrogène par unité formulaire (H/u.f.) soit en nombre d'atomes H par métal (H/M) soit encore en masse d'hydrogène par masse de composé (% massique).

Dans un même volume, on peut stocker jusqu'au deux fois plus d'hydrogène dans les hydrures métalliques que dans l'hydrogène liquide (i.e. 70 g.L^{-1} pour l'hydrogène liquide et 110 à 140 g.L^{-1} pour les hydrures). La stabilité du composé hydrure métallique fait que le stockage est parfaitement sécuritaire, n'entraînant pas de risques d'explosions.

Les métaux purs peuvent être classés en deux catégories en ce qui concerne leur réactivité avec l'hydrogène :

- (i) les éléments comme le zirconium, le titane, les terres rares qui forment des hydrures stables et qui forment aussi des oxydes de grande stabilité ;
- (ii) les éléments comme le chrome, le nickel ou le fer ne forment des hydrures que dans des conditions extrêmes de pressions (> 1000bars).

En résumé, sur le tableau périodique (figure 3) les éléments sur la gauche de la classification périodique forment des hydrures stables et ceux situés à droite forment des hydrures instables.

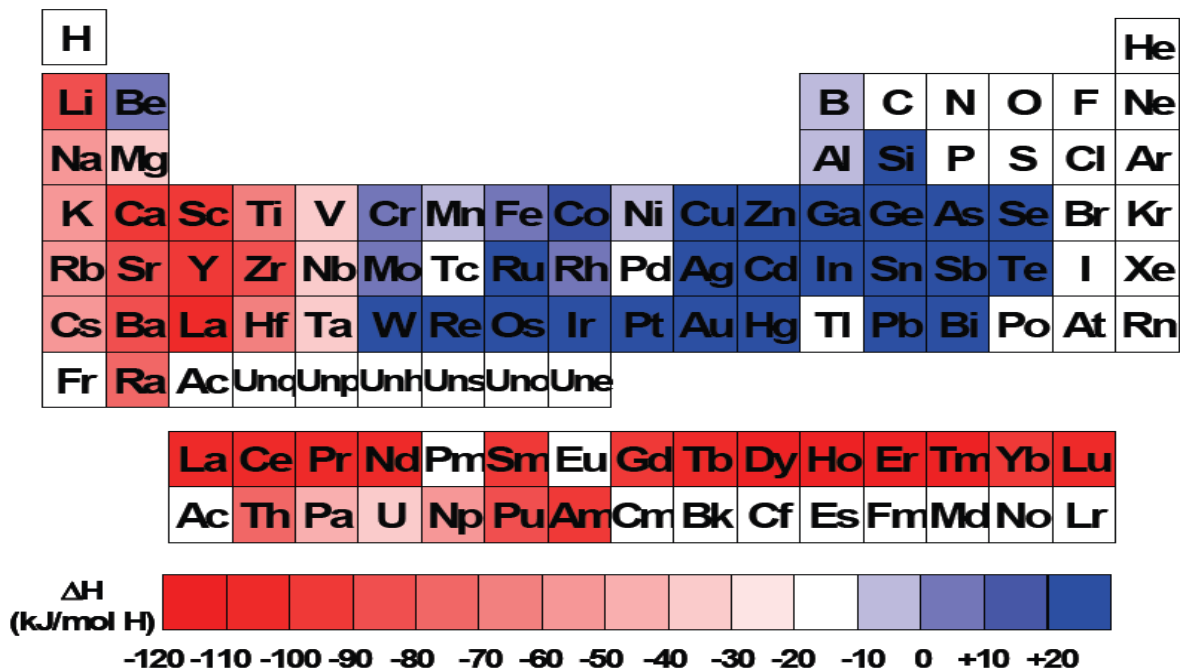


Figure 3 : Classification périodique des éléments et enthalpie de formation des hydrures métalliques correspondant.

Des hydrures de stabilité intermédiaire sont obtenus pour des composés intermétalliques ou ces deux types d'éléments (l'un formant un hydrure stable et l'autre formant un hydrure instable) sont associés (ZrNi, TiFe, LaNi₅, ZrMn₂,...).

On les appelle « hydrures réversibles » car on peut, obtenir leur formation et leur décomposition dans des conditions de température et de pression proches des conditions normales (pression atmosphérique et température ambiante).

I.1.2.2 CPI : Courbes pression composition Isothermes

Le comportement thermodynamique de l'hydrure est caractérisé par l'isotherme pression composition appelée diagramme PCT ou PCI (Pression Composition à Température fixée ou Isothermes). En effet, on peut suivre l'évolution de la pression d'hydrogène en fonction de la concentration d'hydrogène dans l'hydrure à une température fixe (figure 4). La forme des isothermes dépend du système étudié et de la température et est bien décrite par la règle des phases :

$$V = n - r + f - \phi \quad (1)$$

où

V est la variance, c'est à dire le nombre de variables thermodynamiques que l'on peut arbitrairement choisir sans remettre en cause l'état du système,

n est le nombre d'espèces chimiques en présence,

r est le nombre de relations indépendantes entre les espèces,

f est le nombre de facteurs influençant l'équilibre (ici la température et la pression) ;

ϕ est le nombre de phases.

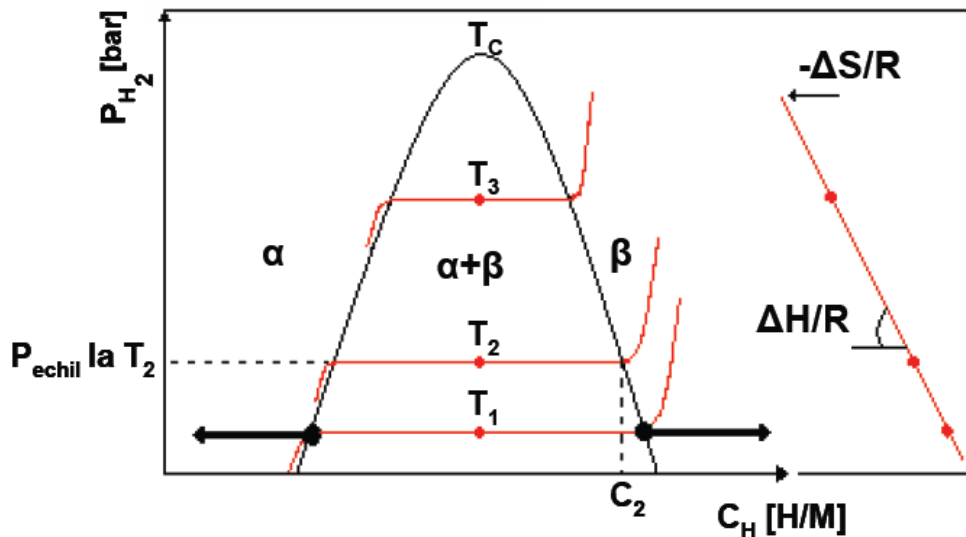


Figure 4 : Courbes Pression Composition Isotherme (PCI) théoriques et courbe de Van't Hoff correspondante.

On distingue trois parties sur l'isotherme :

- Une première branche montante qui correspond au passage en solution solide de l'hydrogène, c'est à dire une faible dissolution de l'hydrogène dans le composé intermétallique. Cette phase est appelée phase α d'où l'appellation de « branche α ».

Deux espèces chimiques sont présentes : l'hydrogène et le composé intermétallique, ainsi que deux phases : un gaz et un solide. Aucune constante d'équilibre ne lie ces phases et on a donc:

$$V = 2 - 0 + 2 - 2 = 2 \quad (2)$$

A température constante, la pression et la composition varient.

- Un plateau (appelé palier de pression) pour lequel la pression ne varie pas avec la concentration et qui correspond à l'équilibre entre la phase α saturée en hydrogène et une phase hydrure (nommée phase β).

La pression qui correspond à ce plateau est appelée pression d'équilibre ou « pression plateau » de l'hydrure à la température T .

Cette fois-ci, il y a trois espèces ainsi que trois phases en présence et une relation d'équilibre entre les espèces chimiques :



On a donc :

$$V = 3 - 1 + 2 - 3 = 1 \quad (3)$$

A température fixée, seule la composition varie, la pression restant constante, jusqu'à disparition de la solution solide α .

- Une seconde branche montante dans laquelle la phase α a disparu totalement au profit de la phase β qui continue à s'enrichir en hydrogène lorsque la pression augmente. La phase β est donc une solution solide d'hydrogène dans l'hydrure. Deux espèces chimiques sont présentes (l'hydrogène et la phase β) ainsi que deux phases (un gaz et un solide).

Aucune relation ne lie pas ces composés et on a donc comme pour la première branche α :

$$V = 2 - 0 + 2 - 2 = 2 \quad (4)$$

A température constante, la pression et la composition varient.

L'absorption d'hydrogène étant exothermique, on observe un décalage des isothermes vers des pressions plus élevées lorsque la température augmente (en accord avec la loi de Le Chatelier).

La pression d'équilibre est reliée à la température par la relation obtenue par intégration de la loi de Van't Hoff en supposant ΔH et ΔS constant dans le domaine de température étudié (ΔH et ΔS étant respectivement l'enthalpie et l'entropie de formation de l'hydrure, $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$) :

$$\ln P_{H_2} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (5)$$

où

T est la température à laquelle la pression d'équilibre a été mesurée, et R est la constante des gaz parfaits.

Schématiquement, pour avoir une réaction réversible avec l'hydrogène, la valeur de ΔH doit être inférieure à 40 kJ/mole H_2 . Les valeurs de ΔS obtenus sont toujours de l'ordre de 120 Jmole H_2K^{-1} ce qui correspond au passage de l'hydrogène gazeux désordonné à l'hydrogène solide ordonné.

La tracé de $\ln(P_{H_2})$ en fonction de $1/T$ correspond à une droite, appelée droite de Van't Hoff, dont la pente correspond à la valeur de ΔH pour ce domaine de température. A partir d'une température critique (T_c), la lacune de miscibilité disparaît et on n'observe plus qu'une solution solide continue.

Dans de nombreux systèmes les réseaux de courbes isothermes ont l'allure de la figure 4.

Toutefois des écarts à l'idéalité sont quelques fois observés (figure 5).

Expérimentalement, il y a deux phénomènes qui apparaissent en désaccord avec la théorie :

(i) une légère inclinaison du palier de pression qui peut être expliquée par des gradients de composition au sein de la phase intermétallique, la pression de palier étant très sensible à la stoechiométrie [1]. La valeur de la pression d'équilibre est alors mesurée au milieu du palier de pression.

(ii) une hystérèse entre les pressions d'absorption et de désorption, les pressions de désorption étant plus faibles. Ce phénomène peut être expliqué par différents processus, notamment le relâchement des contraintes lors de la désorption, la création de défauts dans la matrice métallique, ou l'existence de défauts de mise à l'équilibre.

Les courbes PCI alors obtenues sont similaires à celle reportée en figure 5.

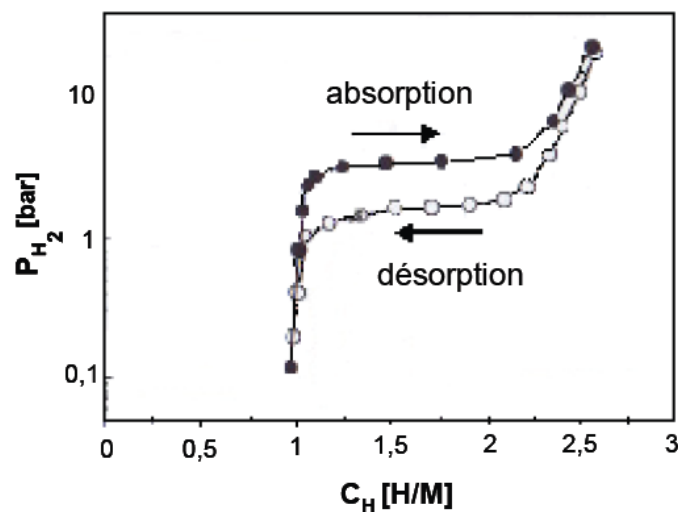


Figure 5 : Courbe PCI expérimentale obtenue pour le composé $Ti_{0,64}Zr_{0,36}Ni$. Mise en évidence d'une pression d'absorption et d'une pression de désorption (hystérésis)[1].

I.1.3 Autre mécanisme de stockage : stockage par adsorption

Le stockage dans les hydrures où l'hydrogène est combiné aux métaux et alliages métalliques est aussi appelé stockage par absorption.

En outre, L'hydrogène retenu par la surface de certains matériaux est le stockage par adsorption.

L'adsorption d'un gaz comme l'hydrogène par un solide est l'augmentation de la densité de ce gaz à la surface du solide par l'effet des forces intermoléculaires. Cette adsorption augmente avec la pression du gaz et est d'autant plus importante que la température est plus basse. Etant purement physique, l'adsorption est réversible: elle diminue lorsqu'on abaisse la pression ou que la température augmente.

Utiliser ce phénomène de surface pour stocker un gaz ne peut se faire qu'avec un solide à grande surface c'est à dire à la fois très poreux et très divisé, sous forme de fine poudre. Les matériaux les plus couramment utilisés les charbons actifs [9].

Les charbons actifs actuels ne semblent pas avoir les capacités d'adsorption aptes à réaliser un stockage avantageusement concurrent du stockage par compression à température ordinaire, de nombreux travaux ont été entrepris pour estimer les capacités de matériaux carbonés

poreux dont les caractéristiques du réseau de pores se rapprochent de celles des nouveaux matériaux adsorbants idéal : « *nanotubes de carbone* ».

Un *nanotube de carbone* est composé d'une unique molécule cylindrique à l'arrangement parfaitement régulier d'atomes de carbone, figure 6.

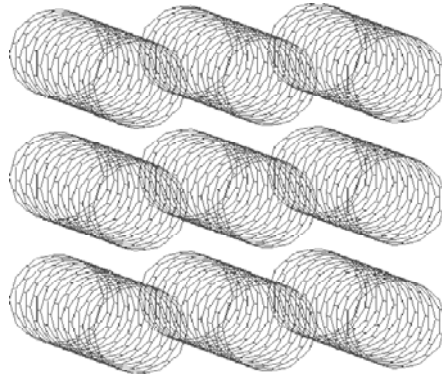


Figure 6 : Représentation schématique d'un faisceau de nanotubes : le réseau de lignes correspond aux liaisons entre atomes de carbone proches voisins, les atomes de carbone sont localisés aux intersections de ses liaisons.

Ils se révèlent l'application la plus prometteuse de la nanotechnologie, et beaucoup de chercheurs sont convaincus que cette technologie pourra bouleverser des pans entiers de l'industrie mondiale, à commencer par l'électronique.

La NASA, l'agence spatiale américaine, a octroyé au laboratoire Carbon Nanotechnology de l'Université Rice un contrat portant sur le développement et la fourniture d'un prototype de câble électronique composé entièrement de nanotubes de carbone.

Un tel filament présente une résistance 100 fois supérieure à l'acier, pour un poids divisé par six, et cela avec une résistance peu commune aux hautes températures. Leur diamètre est de l'ordre du millionième de millimètre. Cette valeur est réellement difficile à appréhender pour l'esprit humain, mais pour la comprendre, il suffit de se dire qu'un nanotube de carbone d'une longueur équivalent à la distance Terre-Lune, enroulé sur lui-même, occuperait le volume qu'un pépin d'orange [10].

L'application à l'étude, qui nous intéresse : le stockage d'hydrogène moléculaire à l'état solide à l'intérieur de nanotubes de carbone fermés aux deux extrémités, à température et pression ambiantes, ou même dans le vide, ce qui laisse entrevoir l'apparition de nouveaux types de carburants.

I.1.4 Utilisation d'hydrogène :

L'énergie contenue dans l'hydrogène peut être transformée en différents types d'énergie finale, en fonction de l'utilisation souhaitée.

La forme d'énergie la plus facile à obtenir est la chaleur, par simple combustion dans une chaudière.

On peut également transformer l'énergie chimique de l'hydrogène en énergie électrique dans une pile à combustible, où le rendement électrique d'une pile à combustible est de l'ordre de 50 %, et promet de s'améliorer grâce à la recherche et au développement.

De l'énergie mécanique peut également être produite à partir d'hydrogène. Pour cela, deux solutions sont envisageables.

- La première est la combustion directe de l'hydrogène dans un moteur à explosion, en présence d'oxygène. Bien que le rendement théorique maximum soit de 60 %, le rendement réel de tels moteurs est plutôt de l'ordre de 35 %.
- L'autre solution consiste à produire dans un premier temps de l'électricité avec une pile à combustible, puis à convertir cette électricité en énergie mécanique dans un moteur électrique, dont le rendement est proche de 100 %.

I.2 Familles d'intermétalliques et leurs hydrures :

Aujourd'hui, la recherche dans le domaine des intermétalliques hydrurés est très active. Les principales motivations sont d'élargir d'une part les gammes de température et de pression d'utilisation des composés disponibles et d'autre part les champs d'applications associés. Les études s'orientent en priorité vers une augmentation des capacités massiques de stockage, une meilleure réversibilité et tenue en cyclage avec le temps et enfin, une amélioration des cinétiques de réaction.

Les principales familles d'hydrures intermétalliques sont du type AT_n . L'élément A est généralement une terre rare ou un élément de transition et T est un élément de transition. Il est généralement possible de synthétiser des hydrures stables à partir d'un élément A seul contrairement à B. Afin d'identifier les matériaux potentiels pour le stockage de l'hydrogène, différentes classes d'hydrures ont été étudiées intensivement [4] :

I.2.1 La famille AB :

Ces intermétalliques forment généralement des hydrures stables à température ambiante. L'hydruration du système ZrNi, par exemple, conduit à la formation de deux phases : un monohydrure et un trihydrure.

Dans ce dernier, il y a 1,5 atomes H pour chaque atome métallique par unité formulaire (u.f.).

I.2.2 La famille AB₂ :

Ces intermétalliques, couramment appelés phases de Laves, cristallisent dans trois structures possibles : cubique à faces centrées (C15) et hexagonale (C14) qui sont majoritaires et dihexagonale (C36) qui est minoritaire. Ces alliages présentent des caractéristiques cinétiques d'absorption et de désorption relativement favorables mais également une capacité d'insertion très élevée. Toutes ces propriétés peuvent s'expliquer en partie grâce à l'existence de nombreux interstices au sein de la maille. De plus, un autre aspect non négligeable est l'existence d'une énergie de liaison hydrogène-métal faible qui permet d'observer l'absorption et la désorption de H à température voisine de l'ambiante et à pression atmosphérique. La formation de cette liaison faible d'origine covalente ou ionique permet de rendre le phénomène de stockage réversible.

I.2.3 La famille AB₅ :

Ces intermétalliques, dits phases de Haucke, sont les plus étudiés. LaNi_5 représente le composé archétype pouvant accommoder jusqu'à 6 atomes d'H par u.f. dans sa maille, *i.e.* un H par atome métallique.

Bien que les capacités massiques de stockage ne dépassent pas 1,8 %, leur intérêt par rapport aux phases AB_2 , par exemple, réside dans leur plus grande résistance à la corrosion en milieu alcalin, en particulier avec la substitution par du cobalt sur le site du nickel.

I.2.4 Alliages BCC :

Ces intermétalliques présentent de nouveaux systèmes ternaires polyphasés désignés sous le nom de solutions solides cubiques centrées dérivées de phases de Laves. De nombreux progrès restent encore à faire s'agissant de leur développement.

Néanmoins, les capacités massiques de stockage obtenues de l'ordre de 3 % fournissent des signes prometteurs [4].

I.3 Généralités sur les phases de Laves :

Ces composés ont été découverts par James Friauf en 1927 [4]. Fritz Laves a étudié leur structure d'une manière exhaustive dans les années 30. Leur appellation dérive donc des noms de ces deux chercheurs : « les phases de Friauf-Laves » ou généralement « les phases de Laves ». Ces phases sont caractérisées par un mélange en proportion spécifique de deux éléments métalliques, ce qui les distingue des intermétalliques métalliques conventionnels. Elles représentent des structures compactes ordonnées avec comme formule chimique AB_2 pour les composés stœchiométriques et un rapport idéal des rayons $r_A/r_T = (3/2)^{1/2}$. Ces phases forment alors une structure périodique cristalline à différencier des structures des éléments constitutifs. Ces composés cristallisent dans trois structures possibles définies comme suit dans la désignation Strukturbericht :

I.3.1 C14 :

Structure hexagonale identique à l'archétype MgZn_2 , voire la figure 7.

Ce réseau est hexagonal. Les atomes B s'arrangent toujours en tétraèdres mais ces tétraèdres sont alternativement joints par les bases et par les sommets [1].

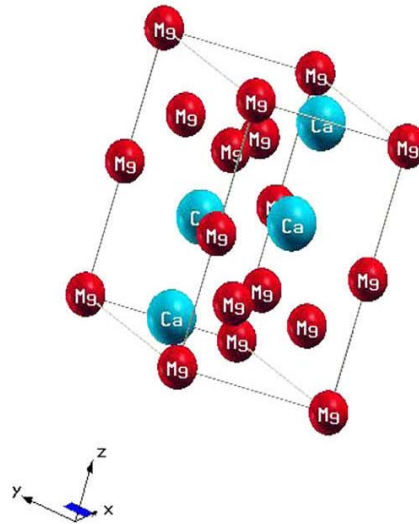


Figure 7 : Structure de type C14 [5].

Les positions atomiques idéales pour cette structure compacte sont données dans le tableau 2.

Structure de type :	MgZn₂
Groupe d'espace :	P6₃ / mmc (no. 194)
Paramètres de mailles :	a=5.18Å, c=8.52Å
Positions atomiques :	Mg (4f) 3m (1/3, 2/3, z); (2/3, 1/3, \bar{z}); (2/3, 1/3, 1/2+z); (1/3, 2/3, 1/2-z) z=0.062
	Zn (2a) $\bar{3}m$ (0, 0, 0); (0, 0, 1/2);
	Zn (6h) mm2 (x, 2x, 1/4); (2\bar{x}, \bar{x}, 1/4); (x, \bar{x}, 1/4) (\bar{x}, 2\bar{x}, 3/4); (2x, x, 3/4); (\bar{x}, x, 3/4) x=0.833

Tableau 2 : Données cristallographiques de la structure C14 [6].

I.3.2 C15 :

Structure cubique à faces centrées identique à l'archétype MgCu₂.

Les atomes B s'arrangent en tétraèdres, les tétraèdres étant joint entre eux par les sommets. Les atomes A occupent alors les espaces libres entre les tétraèdres formant entre eux un réseau de type diamant. Le réseau est cubique à faces centrées et il y a 8 motifs AB₂ par maille.

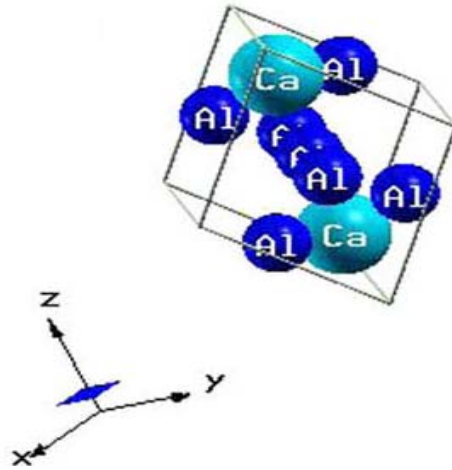


Figure 8 : Structure de type C15 [5].

Les positions atomiques sont données dans le tableau 3.

Structure type :	Cu₂Mg	
Groupe d'espace:	Fd3m (no. 227)	
Paramètre de maille:	a=7.05Å	
Positions atomiques :	Mg (8a) $\bar{4}3m$	(0, 0, 0); (3/4, 1/4, 3/4)+F
	Cu (16d) $3m$	(5/8, 5/8, 5/8); (3/8, 7/8, 1/8); (7/8, 1/8, 3/8); (1/8, 3/8, 7/8)+F

Tableau 3 : Données cristallographiques de la structure C15 [6].

I.3.3 C36 :

Structure dihexagonale identique à l'archétype MgNi₂

Cette structure est une combinaison des deux précédentes. Le réseau est hexagonal avec une maille doublée selon c par rapport à la structure C14. On retrouve les chaînes des tétraèdres qui existent dans la structure C14 mais ces chaînes ne sont pas infinies et sont décalées les unes par rapport aux autres, figure 9.

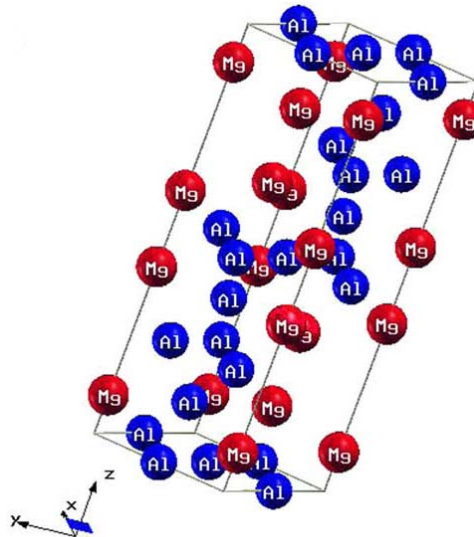


Figure 9 : Structure de type C36 [5].

Les positions atomiques sont données dans le tableau 4.

Structure type :	MgNi₂ (C36)
Groupe d'espace :	P6₃/mmc
Paramètres de maille :	a = 4,8 Å c = 15,8 Å
Positions atomiques :	A1 (4e) (0, 0, 1/6) A2 (4f) (1/3, 2/3, -1/6) B1 (4f) (1/3, 2/3, 1/8) B2 (6g) (1/2, 0, 0) B3 (6h) (1/6, 2/6, 1/4)

Tableau 4 : Données cristallographiques de la structure C36 [1].

Plus de 1400 intermétalliques de composition AB₂ adoptent une de ces trois structures rendant ainsi les phases de Laves la famille la plus abondante des composés intermétalliques binaires. Où la structure C36 est minoritaire par rapport aux structures C14 et C15.

Leur étude montre un double intérêt du point de vue structural : (i) la transformation de la structure C15 en C14 par empilement de réseaux atomiques bidimensionnels, et (ii) la présence du composant B, dans le cas C14, dans deux positions cristallographiques distinctes. Compte tenu de ce dernier point, il devient important de comprendre par le biais des calculs *ab initio* le comportement des structures électronique et magnétique des sous-réseaux B de C14, lorsqu'il est question d'un métal de transition comme le fer par exemple. Néanmoins, l'élément A peut être parfois responsable du magnétisme de ces intermétalliques : c'est le cas des composés TRFe₂ (TR = terre rare).

Des exemples sur des composés intermétalliques selon ces trois types de structures sont donnés dans le tableau 5.

C15 de type MgCu ₂	C14 de type MgZn ₂	C36 de type MgNi ₂
MAI ₂ (M = Ca, Ln, Ac)	CsK ₂ , CsNa ₂	CdCu ₂
MBi ₂ (M = K, Rb, Cs)	CaLi ₂ , HfAl ₂	TaCo ₂
CaM ₂ (M = Rh, Ir, Ni, Pd, Pt)	MCr ₂ (M = Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)	MCr ₂ (M = Ti, Zr, Hf)
BaM ₂ (M = Rh, Pd, Pt)	MFe ₂ (M = Sc, Ti, Nb, Ta, Mo, W)	MFe ₂ (M = Sc, Zr, Hf)
MCr ₂ (M = Hf, Nb)	TaCo ₂	HfM ₂ (M = Mo, Mn, Zn)
MFe ₂ (M = Ln, Y, Zr, U)	MMn ₂ (M = Ln, Sc, Y, Ti, Zr, Hf)	MZn ₂ (M = Nb, Ta)
MCo ₂ (M = Ln, Ac, Sc, Y, Ti, Zr, Ta, Nb)	MOs ₂ (M = Ln, Sc, Y, Zr, Hf)	
YMn ₂ , ScRe ₂ , ScNi ₂	MRe ₂ (M = Ln, Sc, Y, Zr, Hf)	
YNi ₂ , ZrV ₂ , ZrMo ₂	MRu ₂ (M = Sc, Y, Zr)	
ZrV ₂ , ZrMo ₂	TiZn ₂ , TaZn ₂	
ErSi ₂		

Tableau 4 : Exemples des composés des phases binaires de Laves cristallisant dans les structures C14, C15 et C36. Ln = lanthanide et Ac = actinide.

I.4 Modification des propriétés physiques après insertion d'hydrogène:

Lors de l'absorption de l'hydrogène, les atomes d'hydrogène se placent dans des sites interstitiels de la maille. La capacité maximale de l'hydrure est alors liée au nombre, à la répartition et à la taille des sites interstitiels. Pour des raisons de géométrie et d'environnement électronique, ce sont généralement les sites tétraédriques qui sont occupés [7].

En outre, l'augmentation des distances interatomiques consécutive à l'augmentation du volume de maille, mais aussi du changement dans la structure électronique lors de l'insertion d'hydrogène. Par exemple, l'hydruration modifie les propriétés :

I.4.1 Mécaniques :

Un hydrure possède rarement les mêmes propriétés mécaniques que le métal dont il est issu. Un phénomène visible est la décrépitation de certains métaux lors de l’insertion d’hydrogène : les contraintes mécaniques engendrées par celle-ci sont telles que le bloc de métal peut être pulvérisé.

I.4.2 Thermiques :

La conductivité thermique K d’un intermétallique est intimement liée à la configuration du nuage électronique ($K = \frac{\pi^2 n k_B^2 T l}{3 m_e v_f}$ où n est la concentration en électrons, l le libre parcours moyen des électrons et v_f leur vitesse au niveau de Fermi). Elle sera donc modifiée après hydratation.

I.4.3 Optiques :

L’insertion d’hydrogène modifie aussi l’indice de réfraction d’un métal. Cette propriété va permettre d’utiliser de nombreuses méthodes spectroscopiques pour caractériser les hydrures.

I.4.4 Modification des propriétés des phases de Laves hydrurés AT_2-B_x :

Les phases binaires de Laves AT_2 constituent une famille riche de composés intermétalliques. L’insertion de l’hydrogène dans des sites interstitiels des intermétalliques AT_2 induit une expansion du volume de la maille et une modification du magnétisme dont les propriétés doivent être mieux maîtrisées pour des applications dans le domaine des hydrures, des aimants permanents. La variante C14 est la plus stable, expérimentalement et théoriquement, pour l’intermétallique pur et son dihydrure.

Ainsi les atomes d’hydrogène d’une part et l’expansion du volume de la maille d’autre part introduisent des modifications aux caractères magnétiques locaux des sous-réseaux, de fer par exemple, engendrant des propriétés intéressantes d’inversion de l’ordre de grandeur pour les moments magnétiques et les champs hyperfins. Ces aspects originaux sont relatifs à l’occupation électronique des bandes de valence d’une part et à la polarisation des électrons du cœur d’autre part.

Environnement	C14 (4AB ₂ par maille)				C15 (8 AB ₂ par maille)			
	site	X	Y	z	site	x	y	z
A ₂ B ₂	24l	x=0,044	y=0,326	z=0,565	96g	x=5/16	x	z=1/8
	12k	x=0,456	2x	z=0,631				
	6h	x=0,203	2x	1/4				
	6h	x=0,464	2x	1/4				
AB ₃	12k	x=0,129	2x	z=0,139	32e	x=0,847	x	x
	4f	1/3	2/3	z=0,667				
B ₄	4e	0	0	z=5/16	8b	3/8	3/8	3/8

Tableau 5 : Nature et positions idéales des sites interstitiels dans les structures C14 et C15 [8].

Référence :

[1] : Cristina Iuliana (Petrache) STAN, Phases et nouveaux composés à base de magnésium pour le stockage de l'hydrogène.

[2] Lenntech, Purification et traitement de l'eau Holding B.V.

[3] Y. Filinchuk, D. Chernyshov, A. Nevidomskyy et V. Dmitriev : L'équipe suisse-norvégienne de l'ESRF, Une nouvelle piste pour le stockage de l'hydrogène dans les voitures.

[4] M. Adel F. Al Alam : Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures électronique et magnétique et de liaison chimique des Hydrures d'Intermétalliques.

[5] Wei-Yang Yu, Na Wang, Xiao-Bing Xiao, Bi-Yu Tang, Li-Ming Peng, Wen-Jiang Ding : First-principles investigation of the binary AB_2 type Laves phase in Mg–Al–Ca alloy: electronic structure and elastic properties.

[6] Gregory S. Rohrer : Structure and bonding in crystalline materials.

[7] Blaise Massicot : Etude du système Fe–Ti–V et de ses applications au stockage de l'hydrogène.

[8] Jean-Mark Joubert : Etude thermodynamique et structurale de système ternaire Zr–Ni–Cr ($Zr < 50at\%$) et de ses équilibres avec l'hydrogène : application électrochimique.

[9] Source : F. Darkrim Lamari-LIMHP (Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et des Hautes Pressions, unité propre de CNRS), P. Malbrunot–AFH2 (association française de l'hydrogène) : Mémento de l'hydrogène, stockage de l'hydrogène dans les solides.

[10] Rémy Decourt, Futura-Sciences : Les nanotubes de carbone : technologie du spatial de demain.

Chapitre II: Cadre théorique des calculs ab initio

1 Introduction

1 Expression de l'Hamiltonien

2 Approximation de Born-Oppenheimer

3 Approximation de Hartree-Fock

2 DFT : Théorème de la Fonctionnelle de la Densité

2.1 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn

2.2 Approche de Kohn-Sham

3 Potentiel d'échange et corrélation : LDA et GGA

3.1 Approximation total de la densité LDA

3.2 L'approximation généralisée de gradient GGA

4 Méthodes de calculs

4.1 La méthode des ondes planes augmentées linéarisés (FP-LAPW)

4.2 La méthode des pseudopotentiels

Références.

II.1 Introduction :

Les propriétés physiques d'un système solide, illustré par l'image d'électrons légers en mouvement autour de noyaux lourds, dépendent du comportement de sa structure électronique. La mécanique quantique fournit le cadre idéal à cette étude. Une description complète d'un système quantique à N électrons requiert le calcul de la fonction d'onde correspondante : $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$. En principe ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps [1]:

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

(H est l'opérateur Hamiltonien, Ψ la fonction d'onde du système qui dépend des trois coordonnées spatiale des noyaux et des électrons $\Psi: \Psi[\{R_{ij}\}, \{r_{ij}\}]$ et E son énergie) mais en pratique le potentiel subi par chaque électron est imposé par le mouvement, non seulement des plus proches voisins mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel. Ceci nécessiterait la solution d'une équation de Schrödinger avec $\sim 10^{23}$ équations différentielles simultanées. En général, il n'est pas possible de résoudre cette équation et le recours à des approximations s'impose.

II.1.1 Expression de l'Hamiltonien :

L'opérateur Hamiltonien d'un cristal est la somme de 5 termes :

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

Où

$$T_e = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{Ne} \nabla_i^2 : \text{l'opérateur énergie cinétique des électrons,}$$

$$T_n = \frac{\hbar^2}{2m_n} \sum_{i=1}^{Nn} \nabla_i^2 : \text{l'opérateur énergie cinétique des noyaux,}$$

$$V_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^{Ne} \frac{1}{r_{ij}} : \text{l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons,}$$

$$V_{nn} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^{Nn} \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} : \text{est l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux,}$$

$$V_{ne} = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^{Ne} \sum_j^{Nn} \frac{Z_j}{r_{i,R_j}} : \text{est l'énergie potentiel d'attraction noyaux-électrons.}$$

L'expression totale s'écrit :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{Ne} \nabla_i^2 + \frac{\hbar^2}{2m_n} \sum_{i=1}^{Nn} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^{Ne} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^{Nn} \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^{Ne} \sum_j^{Nn} \frac{Z_j}{r_{i,R_j}} \quad (\text{II.3})$$

Avec e la charge élémentaire en Coulomb et ϵ_0 est la permittivité du vide en F/m . Z_i et Z_j sont les numéros atomiques des noyaux i et j , r_{ij} la distance entre deux électrons i et j et R_{ij} la distance entre deux noyaux i et j et r_{i,R_j} la distance entre un électron i et un noyau j .

La solution de l'équation (II-1) avec (II-3) conduit à la résolution d'un problème à $N_e + N_n$ particules.

Il est plus commode d'utiliser les unités atomiques ($1/4\pi\epsilon_0 = \hbar^2/2m = e^2/2 = 1$) avec la correspondance 1 u.a. de longueur = 1 Bohr = 0.529177 Å et 1 Rydberg = 13.605814 eV = 1/2 Hartree, $\nabla^2 = \Delta$ le laplacien.

Dans ce cas l'équation de Schrödinger s'écrit de la manière suivante:

$$H\Psi(r_1, \dots, r_{N_e}, R_1, \dots, R_n) = E\Psi(r_1, \dots, r_{N_e}, R_1, \dots, R_n) \quad (\text{II.4})$$

avec

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_n} \nabla_i^2 + \sum_{i < j}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i < j}^{N_n} \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} - \sum_i^{N_e} \sum_j^{N_n} \frac{Z_j}{r_i R_j} \quad (\text{II.5})$$

II.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer [2]:

Le calcul des niveaux d'énergie et des fonctions d'onde d'une molécule (même de taille modeste) est une tâche extrêmement lourde. L'approximation de Born-Oppenheimer (BO) permet de la soulager grandement. Cette méthode a été publiée en 1927 par Born et Oppenheimer et est toujours utilisée en chimie quantique.

L'hypothèse de Born et Oppenheimer peut s'exprimer ainsi : on considère que l'on peut découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, en estimant que leur mouvement est beaucoup plus lent que celui des électrons : on les considère comme fixes dans l'étude du mouvement des électrons de la molécule. On traite alors les distances internucléaires comme des paramètres. Elle a une conséquence calculatoire immédiate, qu'on appelle hypothèse adiabatique.

Dans cette approximation, on recherche une solution de la fonction sous la forme :

$$\Psi[\{r_i\}, \{R_i\}] = \varphi_e[\{r_i\}, \{R_i\}] \cdot \Phi_n[\{R_i\}] \quad (\text{II.6})$$

$\varphi_e[\{r_i\}, \{R_i\}]$ est la fonction d'onde électronique et $\Phi_n[\{R_i\}]$ est la fonction d'onde nucléaire.

On s'intéresse à la fonction d'onde électronique $\varphi_e[\{r_i\}, \{R_i\}]$ qui doit satisfaire l'équation :

$$H_e \varphi_e = E_e \varphi_e \quad (\text{II.7})$$

où H_e est l'hamiltonien électronique, donné par l'équation suivante :

$$H = T_e + V_{ne} + V_{ee} = -\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_i^{N_e} \sum_j^{N_n} \frac{Z_j}{|R_j - r_i|} + \sum_{i < j}^{N_e} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II.8})$$

II.1.3 Approximation de Hartree-Fock :

La résolution de l'équation de Schrödinger (II.4) pour un système de (N_e+N_n) particules en interaction reste trop compliquée, même dans le cas d'un nombre de particules réduit. C'est pour cette raison que Hartree a considéré, comme première approximation, les électrons comme indépendants, chacun d'eux se mouvant dans le champ moyen créé par les autres électrons et par les noyaux.

Ce traitement permet de réduire le problème de N_e particules à celui d'une seule particule [3]. Ceci conduit à une fonction d'onde du système électronique $\varphi_e(\mathbf{r})$ qui est le produit direct des fonctions d'onde à une particule :

$$\varphi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \quad (\text{II.9})$$

L'équation de Schrödinger à une particule, appelée équation de Hartree, s'écrit sous la forme :

$$h_i\varphi_i = E_i\varphi_i \quad (\text{II.10})$$

l'hamiltonien électronique prend la forme suivante :

$$H_e = \sum_i h_i + V_{ee} \quad (\text{II.11})$$

$$\sum_i h_i = -\sum_i \left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{Ze^2}{r_i} \right) = T_e + V_{ext} \quad (\text{II.12})$$

Les deux termes $T_e + V_{ext}$ représentent un ensemble de N atomes d'hydrogènes qui peut être réduit à la somme de N Hamiltoniens mono-électronique.

$$V_{ee}(\vec{r}) = \int d^3 \vec{r}' \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (\text{II.13})$$

V_{ee} est le potentiel de Hartree pour le i ème électron qui remplace l'interaction électrostatique électron-électron avec tous les autres électrons.

La méthode de résolution de l'équation de Schrödinger pour chaque électron individuel dans le champ de tous les autres électrons nécessite la connaissance de la densité électronique conformément à l'équation II-14, donnée par :

$$\rho_{tot} = \sum_i^{N_e} \rho_i = \sum_i^{N_e} |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II.14})$$

Cependant, le k ième électron n'agit pas sur lui-même ainsi on doit le soustraire de la densité total :

$$\rho^k = \rho_{tot} - \rho_k = \sum_i^{N_e} \rho_i - |\varphi_k(r)|^2 = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^{N_e} |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II.15})$$

En substituant les équations (II.13), (II.14) et (II.15) dans (II.12), on trouve les équations de Hartree pour un système monoélectronique :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{Ze^2}{r_i}\right) \varphi_i(\mathbf{r}) + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^{N_e} \int d^3 \vec{r}' \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.16})$$

Le potentiel de Hartree $V_{ee}(\vec{r})$, donné par l'équation (II.13), qui détermine les fonctions d'ondes monoélectroniques $\varphi_i(\mathbf{r})$ est exprimé en terme de ces mêmes fonctions d'ondes selon l'équation de (II.18). C'est la raison pour laquelle cette approche est appelée approximation du champ autocohérent.

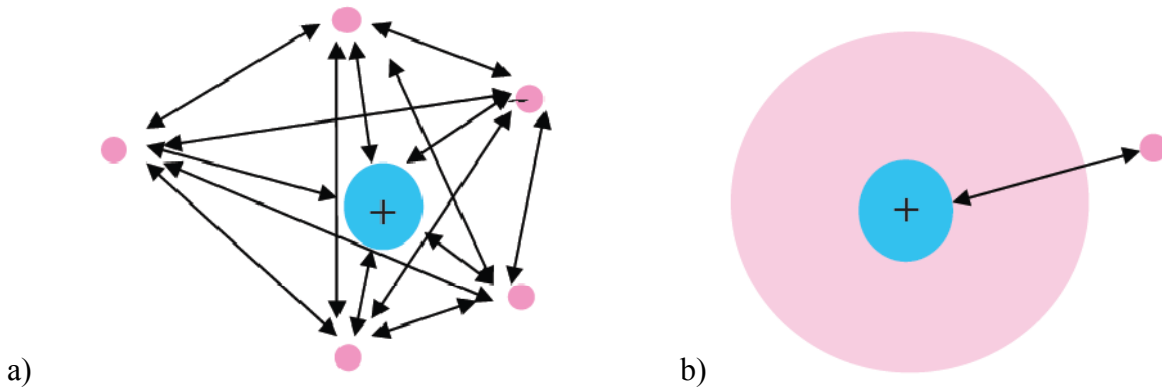


Figure II.1 : Approximation du champ autocohérent : (a) le système de tous les électrons toute la répulsion électron-électron est inclus explicitement, (b) système d'un électron avec les électrons restants représentés par une densité de charge moyenne.

On note que les équations de Hartree sont simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats [4]:

- Un gros problème, c'est que chaque électron ressent sa propre charge
- La fonction d'onde d'Hartree ne satisfait pas le principe d'exclusion de Pauli
- D'où une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on échange deux électrons

En 1930 Fock a montré que les solutions de l'Hamiltonien (II.11) ne respect pas le principe d'exclusion de Pauli car elles ne sont pas antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons quelconques. L'antisymétrisation de la fonction d'onde nécessite le changement de signe de la fonction d'onde Lorsqu'on inter change deux électrons soit :

$$\varphi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{N_e}) = -\varphi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{N_e}) \quad (\text{II.17})$$

Une telle description obéit donc au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de mêmes nombres quantiques de ne pouvoir occuper simultanément le même état quantique, ainsi qu'à l'indiscernabilité des électrons. Or, cela n'est pas le cas dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, car l'électron i occupe précisément l'état i .

Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le Principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un « *déterminant de Slater* » [5]:

$$\varphi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1) & \varphi_1(\vec{r}_2) \dots & \varphi_1(\vec{r}_{N_e}) \\ \varphi_2(\vec{r}_1) & \varphi_2(\vec{r}_2) \dots & \varphi_2(\vec{r}_{N_e}) \\ \dots \varphi_{N_e}(\vec{r}_1) & \varphi_{N_e}(\vec{r}_2) \dots & \varphi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{II.18})$$

La fonction φ donnée par l'équation (II.18) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule :

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_i + V_{ext}(r) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} \int d^3 \vec{r}' \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \varphi_i(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int d^3 \vec{r}' \frac{\varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.19})$$

$V_{ext}(r)$ représente le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux dans le système.

Ces équations de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons.

Les interactions électrons-électrons produisent des termes d'énergie supplémentaires en plus de ceux de l'approximation de Hartree-Fock (AHF), qui sont appelés termes d'énergie de corrélation [6].

En principe l'AHF pose un problème du fait du caractère non local du potentiel d'échange. De plus, cette méthode ne tient pas compte des effets de corrélation entre électrons de spins antiparallèles.

II.2 DFT : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :

La théorie de la fonctionnelle de la densité connue sous l'acronyme DFT (Density Functional Theory) c'est rapidement imposé comme un moyen relativement rapide et fiable pour obtenir les propriétés électroniques et structurales à l'état fondamental pour l'ensemble des éléments du tableau périodique. Son formalisme repose sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn [Hohenberg et Kohn, 1964][6] et Kohn et Sham [Kohn et Sham, 1965][7].

Initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, plusieurs raisons ont contribué à sa popularité quant aux applications chimiques [8]:

- Cette théorie inclut dans son formalisme une grande part de corrélation électronique.
- La méthode peut-être appliquée à tout type de système : covalent, ionique ou métallique.
- Les ressources informatiques requises sont moins importantes que pour les calculs de type Post HF, rendant ainsi accessibles les études des systèmes moléculaires de plus grandes tailles.

- L'aspect monodéterminant permet une interprétation « chimique » de la fonction d'onde issue de ce type de formalisme.

Rappelons que l'Hamiltonien non relativiste, H , d'un système de N_e électrons (voir II-11) se déplaçant dans un potentiel extérieur, V_{ext} , s'écrit :

$$H_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N_e} V_{ext,i} + \sum_{i<j} \frac{1}{|r_i - r_j|} = T_e + V_{ext} + V_{ee} \quad (\text{II.20})$$

T_e est l'opérateur énergie cinétique des électrons, V_{ee} est la répulsion coulombienne entre les électrons et V_{ext} est l'interaction des électrons avec le potentiel extérieur qui inclut l'interaction électrostatique avec les noyaux atomiques fixes.

II.2.1 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn :

a) Le premier théorème [6]:

Pour un système de particules en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} , Hohenberg et Kohn ont montré que ce dernier est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$.

b) Le deuxième théorème (principe variationnel):

Il existe une fonctionnelle universelle $E[\rho(r)]$ exprimant l'énergie totale en fonction de la densité électronique $\rho(r)$, valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(r)$. L'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle et la densité $\rho_0(r)$ correspondante est la densité exacte de l'état fondamental.

De ce fait l'énergie totale du système qui est une fonctionnelle de la densité électronique prend la forme suivante :

$$E[\rho] = T[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II.21})$$

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn n'ont pas une grande valeur pratique. Ils déclarent fondamentalement qu'une fonctionnelle exacte de la densité existe cependant ils ne disent rien au sujet de la façon de l'obtenir. Dans cette expression les formules de l'énergie cinétique et d'échange - corrélation restent toujours inconnues. Puisque la contribution du premier terme à l'énergie totale est importante il ne peut pas être exprimé par une expression approximative contrairement au terme E_{xc} .

II.2.2 Approche de Kohn-Sham [7]:

On vient de voir que l'expression de la fonctionnelle de l'énergie cinétique dans (II.21) est inconnue. Pour pallier à ce problème Kohn et Sham ont proposé, en 1965, de remplacer le

Chapitre II : Cadre théorique des calculs ab initio

système réel de particules en interaction par un système fictif sans interaction et qui possède une densité électronique identique que le système réel. Dans ce cas l'opérateur de l'énergie cinétique sera connu. La fonctionnelle exacte d'énergie prend la forme suivante :

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II.22})$$

où

$V_{ee} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr'$ est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons,

$V_{ext}[\rho] = \sum_{i=1}^{N_n} \int \frac{Z_i \rho(r)}{|r-R_i|} dr$ est l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,

L'énergie cinétique de l'état fondamentale $T_0[\rho]$ de notre système fictif est :

$$T_0 = \sum_{i=1}^{N_e} \int \varphi_i^{KS}(r) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2\right) \varphi_i^{KS}(r) dr \quad (\text{II.23})$$

où :

φ^{KS} sont les orbitales de Kohn et Sham. La densité électronique de système est :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_i^{KS}|^2 \quad (\text{II.24})$$

L'énergie cinétique du système réel prend la majeure partie de l'énergie cinétique exacte. La différence entre les énergies cinétiques du système réel et du système fictif de l'état fondamental $\Delta T = T_{réel} - T_0$ est petit devant $T_{réel}$.

Le dernier terme de l'équation (II.22) s'appelle la fonctionnelle de l'échange-corrélation.

Il est constitué de deux termes l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation et il contient :

- la différence, ΔT , entre l'énergie cinétique du système, $T_{réel}$, et l'énergie cinétique calculée à partir du système fictif.

Les orbitales de Kohn-Sham qui minimisent l'énergie totale doivent satisfaire à l'équation monoélectronique :

$$H^{KS} \varphi_i^{KS} = E_i \varphi_i^{KS}(r) \quad (\text{II.25})$$

$$(T + V_{ee} + E_{XC} + V_{ext}) \varphi_i^{KS}(r) = E_i \varphi_i^{KS}(r) \quad (\text{II.26})$$

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N_n} \frac{Z_i}{|r-R_i|} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{XC}(r) \right] \varphi_i^{KS}(r) = E_i \varphi_i^{KS}(r) \quad (\text{II.27})$$

V_{xc} est le potentiel d'échange corrélation qui est la dérivée de la fonctionnelle d'énergie d'échange corrélation :

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.28})$$

Les fonctionnelles E_{XC} sont souvent exprimés en termes de densité d'énergie ε_{xc} , qui dépend de la densité d'électrons :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (\text{II.29})$$

Si nous connaissions la fonctionnel exact E_{xc} l'approche Kohn-shame doit être une théorie exacte.

Sachant que :

$$E_{xc}[\rho(r)] = E_x[\rho(r)] + E_c[\rho(r)] \quad (\text{II.30})$$

II.3 Potentiel d'échange et corrélation : LDA et GGA

En principe la DFT nous donne une bonne description des propriétés d'état fondamental, ces applications pratiques sont basées sur des approximations pour le potentiel d'échange corrélation qui décrit les effets du principe de Pauli et du potentiel de coulomb au delà d'une interaction électrostatique pure entre électrons.

La connaissance exacte du potentiel d'échange corrélation signifie que nous avons résolu exactement le problème de multi-corps.

Parmi les approximations les plus utilisées actuellement est l'approximation locale de densité (LDA) qui substitue localement la densité d'énergie ε_{xc} d'échange corrélation d'un système non homogène par celle d'un gaz d'électrons de même densité.

II.3.1 Approximation total de la densité LDA :

L'approximation de LDA suppose que la densité électronique varie lentement et peut être calculée on utilisant le gaz homogène d'électrons. On peut alors définir l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (\text{II.31})$$

Où $\varepsilon_{xc}(\rho)$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron.

Bien que la LDA soit très brute dans le traitement de l'énergie d'échange et de corrélation, beaucoup de propriétés d'état fondamental (paramètres de maille, modules de compressibilité, etc.) sont bien décrites par cette approximation. Toutefois, d'autres propriétés physiques restent mal estimées par la LDA telle que la constante diélectrique qui est souvent surestimée par 10-40% par rapport à la valeur expérimentale. Cette surestimation provient de la négligence d'un champ polarisation dépendant de corrélation d'échange dans la LDA comparé à DFT.

De nos jours, beaucoup de potentiel change-correlation ont été développer pour la LDA. Parmi ces potentiels les plus utilisés, est celui de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [9]. Cette approximation à l'avantage de tenir compte des densités de spin, ce qui est la manière la plus commode de tenir compte des règles de Hund. Elle est connue du nom de l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA, *Local Spin Density Approximation*) et la fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] \quad (\text{II.32})$$

$$\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow} \quad (\text{II.33})$$

Où ρ_{\uparrow} , ρ_{\downarrow} désignent respectivement les densités d'électrons associées aux états de spin *up* (\uparrow) et *down* (\downarrow).

II.3.2 L'approximation généralisée de gradient GGA :

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA et la LSDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique lorsqu'on n'est pas devant une densité lentement variable. Cette inhomogénéité est prise en compte en introduisant dans l'énergie d'échange et de corrélation des termes dépendant du gradient de la densité. Cette méthode est connue sous le nom de la GGA (generalized gradient approximation). Elle permet d'introduire une combinaison entre la densité locale et des termes dépendant de son gradient. Dans ce cadre le potentiel d'échange et de corrélation prend la forme [9] :

$$\varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] + \Delta\varepsilon_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)] \quad (\text{II.34})$$

La GGA donne de bons résultats et permet d'améliorer notamment les énergies de cohésion et les paramètres de maille des cristaux. Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours systématique car la GGA sur corrige parfois la LDA [10,11].

II.4 Méthodes de calcul :

La résolution des équations Kohn et Sham se fait par plusieurs méthodes numériques parmi ces méthodes la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) et la méthode des pseudopotentiels qui seront présentées dans les paragraphes suivantes :

II.4.1 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen, est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [12,13].

Dans cette approche, l'espace dans la matière est divisé en deux régions : une région sphérique proche du noyau des atomes dite sphère MT « *muffin-tin* » est une région interstitielle (figure II-2) Dans la méthode LAPW, on doit avoir la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT. Le potentiel atomique s'écrit sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieure de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieure de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II.35})$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « *full-potential LAPW* »

Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

II.4.1.1 La méthode APW :

Cette méthode APW (augmented plane wave) a été proposée pour la première fois par Slater en 1937 [12], où il expose au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde qui sont de la forme « *Muffin-Tin* » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α . 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, figure II.2 :

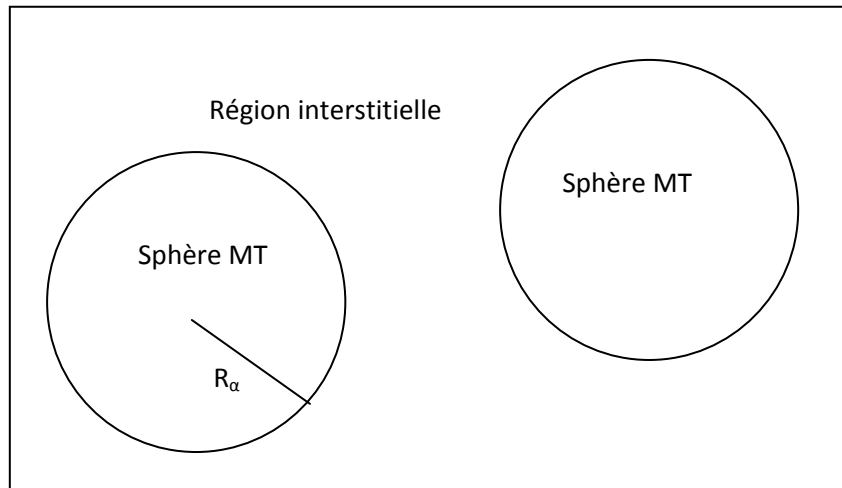


Figure II.2 : Potentiel Muffin-Tin

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(K+G)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{l,m} A_{l,m} U_l(r) Y_{l,m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.36})$$

Où R_α représente le rayon de la sphère *MT*, Ω le volume de la maille, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmonique sphérique Y_{lm} .

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.37})$$

$V(r)$ représente le potentiel *Muffin-Tin* et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.39) sont orthogonales à tout état propre du coeur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [14] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.38})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (I.33) et en l'intégrant par partie.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre.

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

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. Ainsi, on trouve :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2}U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.39})$$

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 variationnelles de 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).

II.4.1.2 Principes de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères *MT* sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)$ et $Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées.

Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (II.39) et la fonction U_l^0 doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l^0(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.40})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et U_l^0 assurent à la surface de la sphère *MT*, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'ondes ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(K+G)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{l,m} [A_{l,m} U_l(r) + B_{l,m} U_l^0(r)] Y_{l,m} & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.41})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction U_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs et la méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT.

II.4.2 La méthode des pseudopotentiels abinitio :

Les électrons de valence déterminent presque toutes les propriétés physiques des matériaux en formant des liaisons chimiques et en se délocalisant dans le solide. L'interaction des électrons de valence avec les noyaux et électrons de coeur peut être remplacée par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le potentiel créé par le noyau. Ce potentiel effectif est appelé un pseudopotentiel, figure II.3.

Le pseudo potentiel permet donc de réduire le nombre d'électrons à prendre en compte dans le calcul et aussi de réduire le nombre d'ondes planes nécessaire à la description des fonctions d'ondes du solide. Ceci conduit à réduire le volume de calcul et d'abrèger le temps d'exécution.

Puisque les électrons de valence se comportent pratiquement comme des électrons libres, dans les métaux, et qu'un solide est modélisé par un arrangement périodique d'atomes, la base naturelle pour faire les calculs numériques est donc la base d'ondes planes [15].

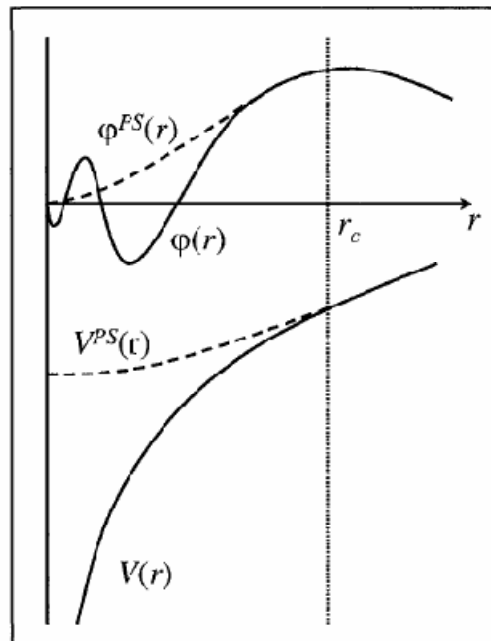


Figure 3 : Le potentiel, et la fonction d'onde dans:
le cas réel (ligne continue) et le cas du pseudopotentiel (ligne discontinue)

Le pseudopotentiel doit satisfaire les critères suivants :

1. Il doit tenir en compte de l'interaction avec le noyau écrantée, la répulsion électronique (Hartree), la répulsion due au principe de Pauli et l'interaction échange-corrélation.

Chapitre II : Cadre théorique des calculs ab initio

2. L'effet relativiste des électrons de coeur pour les atomes lourds.
3. il doit assurer la continuité de la fonction d'onde.

Il y a des pseudopotentiels pour la plus part des éléments du tableau périodique qui ont été calculés par plusieurs groupes de recherches, comme il y a des codes de calcul spécial pour générer ces pseudopotentiels.

Références :

- [1] M. Adel F. Al Alam : Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures électronique et magnétique et de liaison chimique des Hydrures d'Intermétalliques.
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **87** 57 (1927).
- [3] D.R. Hartree, *Proc. Combridge Philos. Soc* , 89 (1928).
- [4] P. S. Moussounda : Adsorption et Activation du Méthane et du Méthanol sur la surface (100) du Platine : une étude par la fonctionnelle de la densité.
- [5] E. Wigner, *Phys. Rev.* **46**,1002 (1934).
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev B.***136**. 864 (1964).
- [7] W. Kohn and L. J. Sham. *Phys.Rev* **140 (4A)** 1133 (1965).
- [8] W.Koch, M.C .Holthansen, « A Chamist's Guide To Density Functional Theory ». seconde edition. Publ :Wiley-VCH (july 11, 2001).
- [9] J.P.Perdew, K.Burke, and M.Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [10] G. Garcia, C. Elsässer, S. Louie, and M. Cohen, *Phys. Rev. B* **46**, 9829 (1992).
- [11] A. Zupan, P. Blaha, K. Schwartz, and J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **58**, 11266 (1998).
- [12] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
- [13] J.C. Slater, *Advences in Quantum Chemistry* **1**, 35 (1964).
- [14] O.K. Andersen and O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2571 (1984).
- [15] N. Ashcroft and N. Mermin, *Physique des solides* (EDP Sciences, 2002).

Chapitre III : Interprétation des résultats

Introduction

Partie I : Calcul des propriétés structurales et électroniques des composés CaLi_2 et CaMg_2

1.1 Détail de calcul

1.2 Propriétés structurales

1.3 Propriétés électroniques

1.2.1 Densité d'état électronique DOS

1.2.2 Structure de bandes énergétiques

1.2.3 Densité de charge électronique

Partie II : Calcul des propriétés électroniques et la stabilité énergétique de l'alliage $\text{CaLi}_{2-x}\text{Mg}_x$

2.1 Stabilité énergétique

Références.

Introduction :

Le but de notre travail est d'examiner la stabilité énergétique et structurale de l'alliage $\text{CaLi}_{2-x}\text{Mg}_x$. Ce matériau est principalement intéressant pour son application potentielle dans le domaine de stockage d'hydrogène.

La première étape est d'examiner les propriétés structurales et électroniques des deux composés CaLi_2 et CaMg_2 . Par la suite, nous nous intéresserons à l'alliage $\text{CaLi}_{2-x}\text{Mg}_x$.

Les calculs ont été effectués à l'aide du code de calcul de structure électronique ab initio Wien2K [1] utilisant la méthode des ondes planes linéaires augmentées à potentiel total FP-LAPW, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA, adoptée pour l'énergie d'échange et corrélation [2].

1^{ère} partie

Calcul des propriétés structurales et électroniques des composés CaLi_2 et CaMg_2

III.1.1 Détail de calcul :

Les deux composés CaLi_2 et CaMg_2 cristallisent dans la structure des phases de Laves de type C14. Il s'agit d'une structure hexagonale.

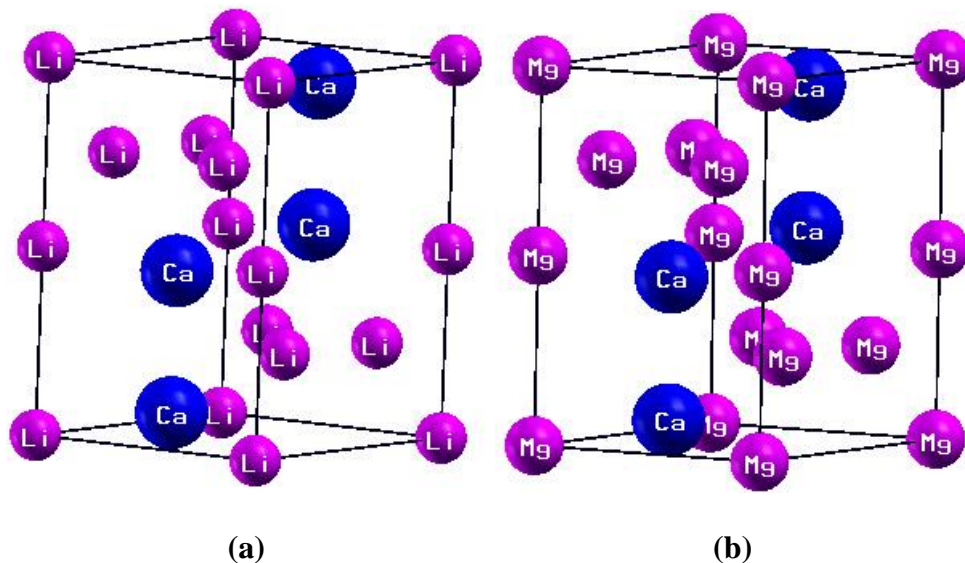


Figure I.1.1 : Modèle de la structure cristalline de phase de Laves C14 hexagonale : (a) CaLi_2 , (b) CaMg_2 .

Nous avons commencé, tout d'abord, par faire un teste de convergence des paramètres du calcul. Plus précisément le paramètre de coupure (cutoff) $R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{max}}$ qui contrôle la taille des bases et le nombre de points spéciaux utilisé dans l'échantillonnage de la zone de Brillouin. R_{MT} est le plus petit rayon des sphères muffin-tin, et K_{max} représentant la valeur maximale du vecteur d'onde dans le développement en ondes planes.

Les paramètres d'entrée pour effectuer le calcul sont représentés dans le tableau III.1.1.

Tableau III.1.1 : Paramètres d'entrée pour le calcul des propriétés de l'état fondamental

CaLi₂, CaMg₂	Paramètres
Réseau de Bravais	Phases de Laves C14, hexagonal
Groupe d'espace	P6 ₃ / <i>mmc</i> (no. 194)
Paramètres de mailles :	a = 6.26 Å c = 10.21 Å [3]
Positions atomiques :	Ca (4f) 3m : (1/3, 2/3, z); (2/3, 1/3, \bar{z}) ; (2/3, 1/3, 1/2+z) ;(1/3, 2/3, 1/2-z) z=0.062 [4] Li, Mg (2a) $\bar{3}m$: (0, 0, 0); (0, 0, 1/2); (6h) mm2 (x, 2x, 1/4); (2 \bar{x} , \bar{x} , 1/4); (x, \bar{x} , 1/4) (\bar{x} , 2 \bar{x} , 3/4); (2x, x, 3/4); (\bar{x} , x, 3/4) x=0.833 [4]
Configuration électronique	Ca : 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² Li : 1s ² 2s ¹ Mg : 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ²
R _{MT}	Ca : 2 Bohr Li : 2 Bohr Mg : 2 Bohr
Nombre des points spéciaux k	84
Cutoff (R _{MT} *K _{max})	9.5

III.1.2 Propriétés structurales :

L'optimisation structurale s'effectue en calculant la variation de l'énergie en fonction du rapport des paramètres de mailles c/a et du volume V et on minimise cette énergie pour trouver l'ensemble de paramètres optimal.

Les valeurs de l'énergie en fonction du volume sont interpolées par l'équation d'état de Murnaghan [5] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(\frac{V_0}{V})^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (\text{III.1.1})$$

Où B_0 et B_0' sont respectivement le module compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, et V_0 le volume à l'équilibre de la maille élémentaire. L'interpolation permet d'estimer le module de compression, sa dérivée ainsi que le volume d'équilibre et l'énergie de l'état fondamental. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.1.2.

Dans les figures III.4.1 (a) et (b) ci-dessous nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux composés.

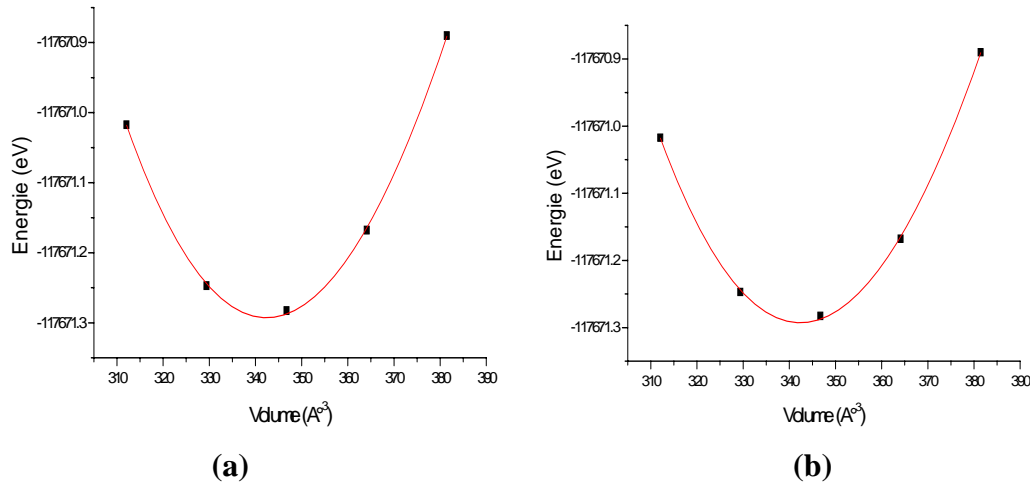


Figure III.1.4: Variation de l'énergie totale en fonction du volume V pour (a) CaLi_2 et (b) CaMg_2 . La ligne continue représente l'ajustement à l'équation de Murnaghan

Tableau III.1.2 : Propriétés structurales calculées : le paramètre de maille c , le rapport c/a , le module de compression B_0 et sa dérivée B_0' . Les données expérimentales disponibles sont reportées.

	c (Å)	c/a	B_0 (GPa)	B_0'
CaLi_2	10.240	1.633	15.80	0.43
	10.213 ^[3] 10.216 ^[7]	1.63 ^[6] 1.631 ^[7]	-	-
CaMg_2	10.191	1.626	30.94	0.92
	10.128 ^[8] 10.093 ^[9]	1.623 ^[8] 1.619 ^[9]	-	-

La comparaison des paramètres de maille calculés avec d'autres références nous permet de conclure qu'un bon accord est obtenu.

III.1.2 Propriétés électroniques:

III.1.2.1 Densité d'état électronique DOS :

Les densités d'états totales du CaLi_2 et CaMg_2 , en fonction de l'énergie en eV, sont représentées dans les figures II.5 (a) et (b). Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies.

D'après les DOS totales, pour les deux matériaux : CaLi_2 et CaMg_2 , il s'agit d'un état métallique. En effet, le niveau de Fermi se trouve au milieu d'une bande énergétique autorisée.

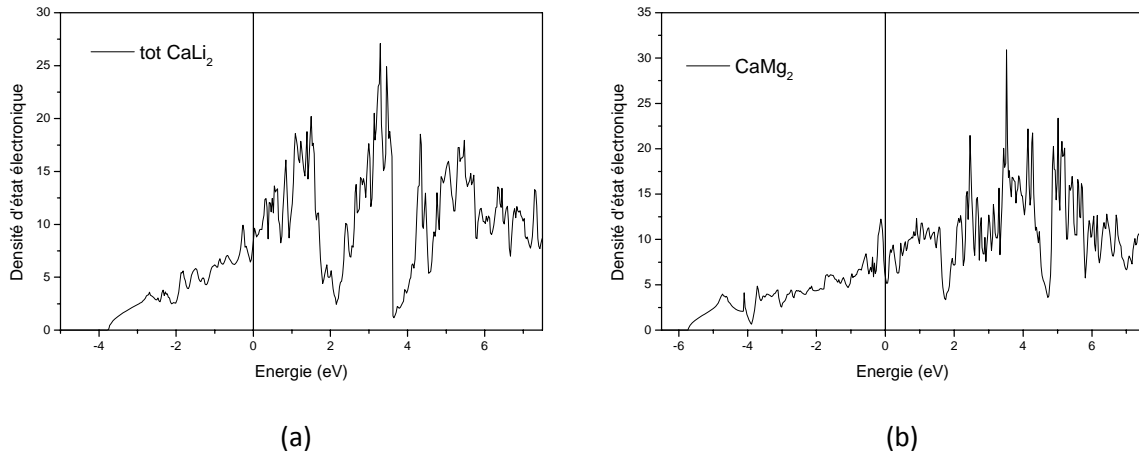


Figure III.1.5 : Densité d'état électronique totale pour (a) CaLi_2 et (b) CaMg_2

La figure III.1.6 présente les densités d'états électroniques partielles pour les deux matériaux. Nous pouvons voir que les états s du Ca et du Li (Mg) forment une bande liante juste au-dessous du niveau de Fermi alors que ce sont les états p du Ca et du Li (Mg) qui s'étendent au-delà du niveau de Fermi en formant la première bande de conduction.

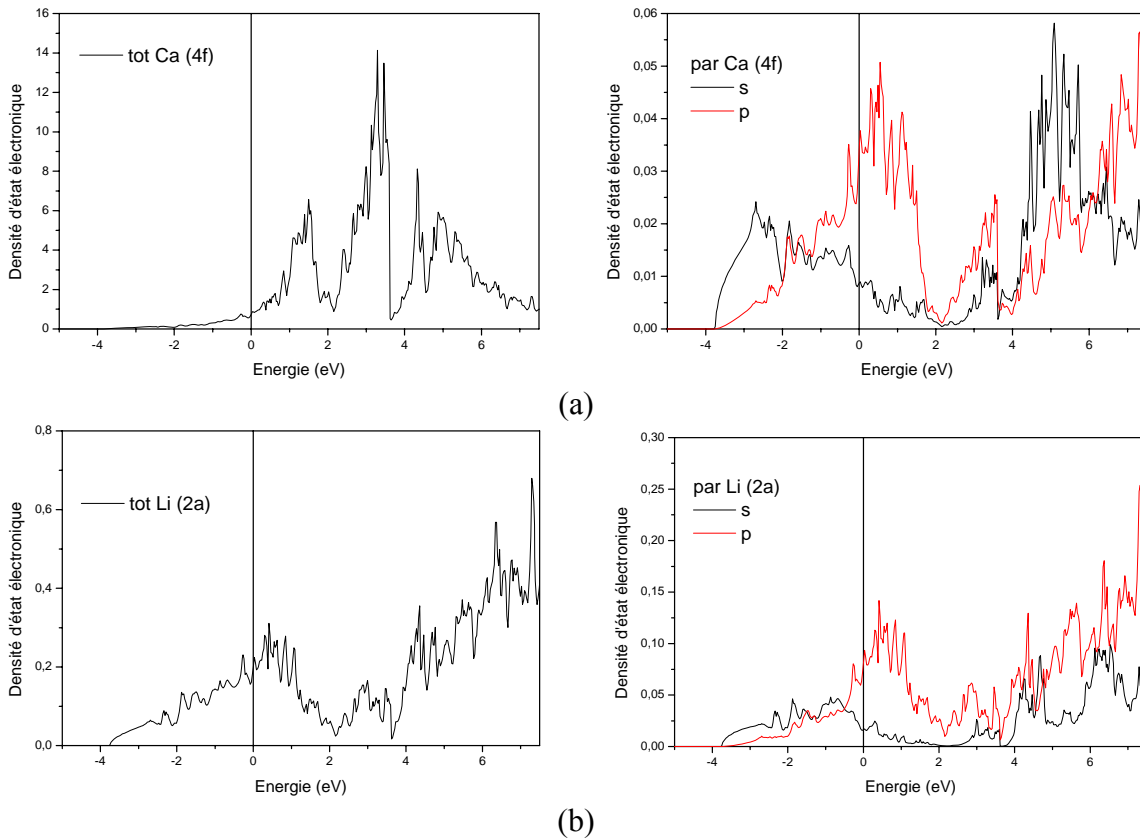


Figure III.1.6 : Densités d'états électroniques partielles pour le CaLi_2 (a) Ca et (b) Li

Les états localisés sont dominés par les états s de Ca et Li, et près de niveau de Fermi on remarque que ce sont les états p des deux atomes qui dominent cette région.

Le caractère métallique des liaisons est attribué aux états s et p des atomes de Ca et de Li, et une liaison ionique à caractère covalent est présente sous forme d'une hybridation à une valeur d'énergie d'environ -0.25 eV.

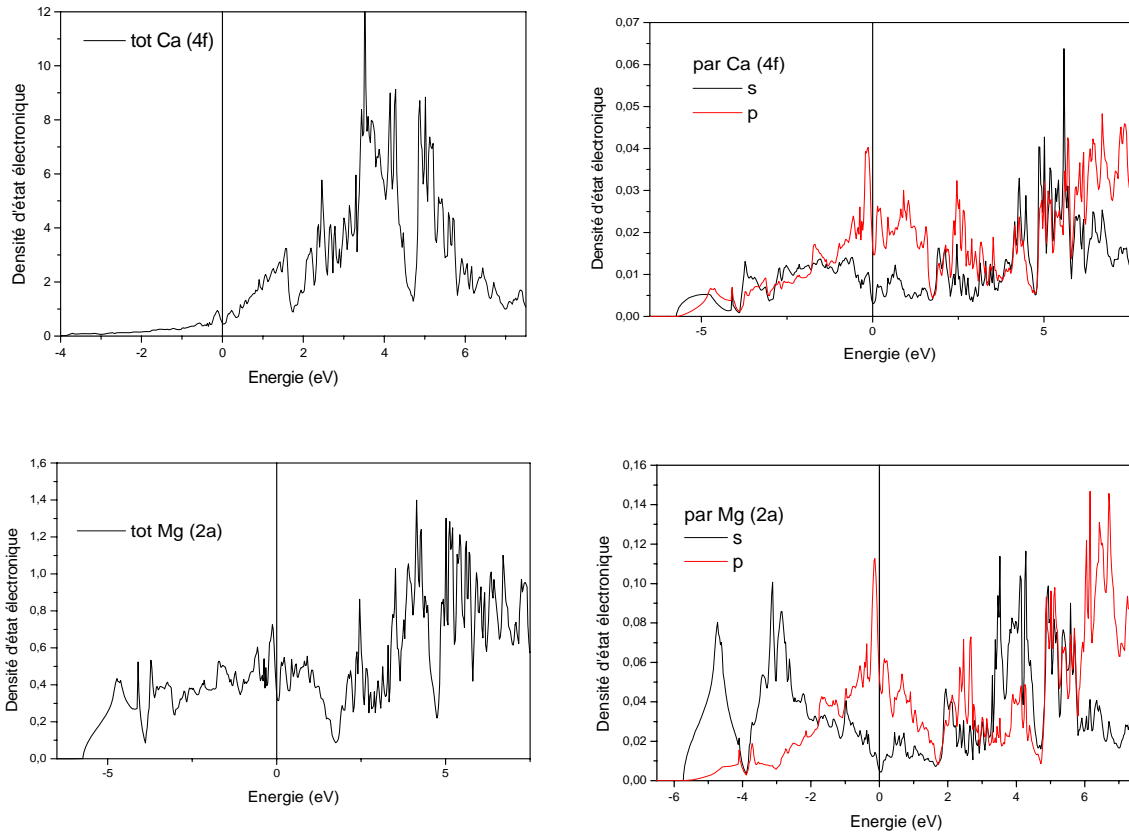


Figure III.1.7 : Densités d'états électroniques partielles du CaMg_2 (a) Ca et (b) Mg

Pour le CaMg_2 un caractère métallique est présent au niveau de Fermi et est attribué aux états p de Ca et de Mg, et à une valeur d'énergie d'environ -0.15 eV une hybridation apparaît par les états p-Ca et p-Mg suggérant une liaison ionique à fort caractère covalent.

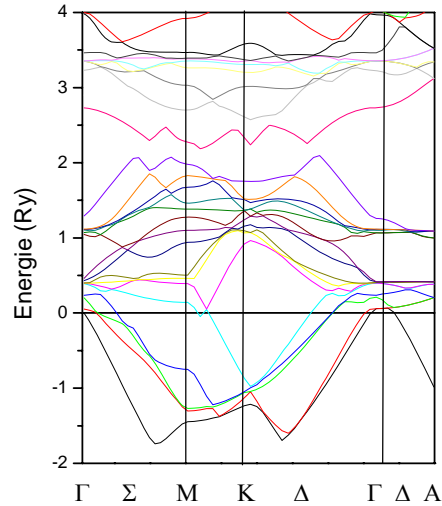
III.1.2.2 Structure de bandes énergétiques:

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

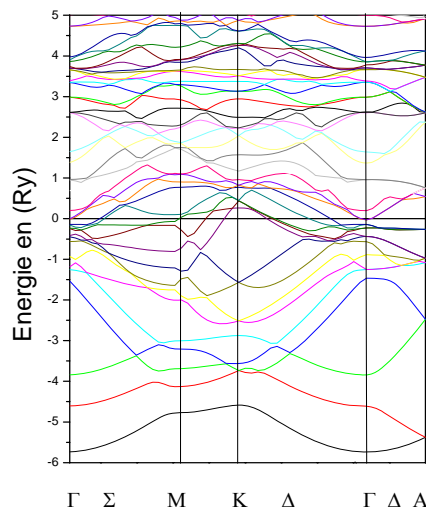
Les structures de bande le long des directions de hautes symétries $\Gamma \rightarrow \Sigma \rightarrow \text{M} \rightarrow \text{K} \rightarrow \Lambda \rightarrow \Gamma \rightarrow \Delta \rightarrow \text{A}$ sont représentées dans les figures III.1.6 (a) et (b).

Les figures III.1.8 (a) et (b) montrent les structures de bandes énergétiques des deux matériaux CaLi_2 et CaMg_2 respectivement. Le chevauchement de bandes qui apparaît au niveau de Fermi, confirme le caractère métallique de ces matériaux.

Dans les deux structures de bande, du CaLi_2 et du CaMg_2 respectivement, on remarque une dispersion des électrons autour du point K.



(a)



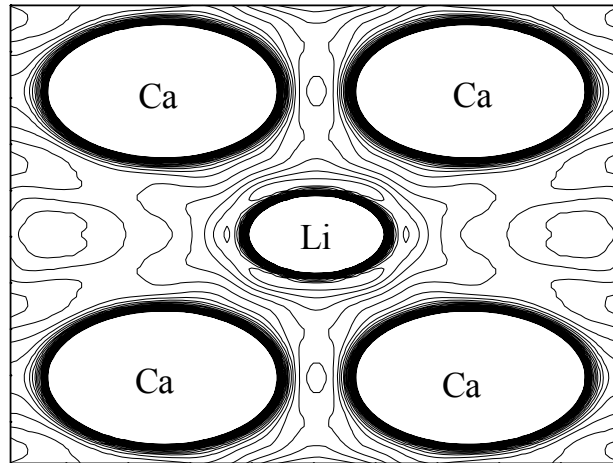
(b)

Figure III.1.8 : Structures de bandes énergétiques de (a) CaLi_2 et (b) CaMg_2

III.1.2.3 Densité de charge électronique:

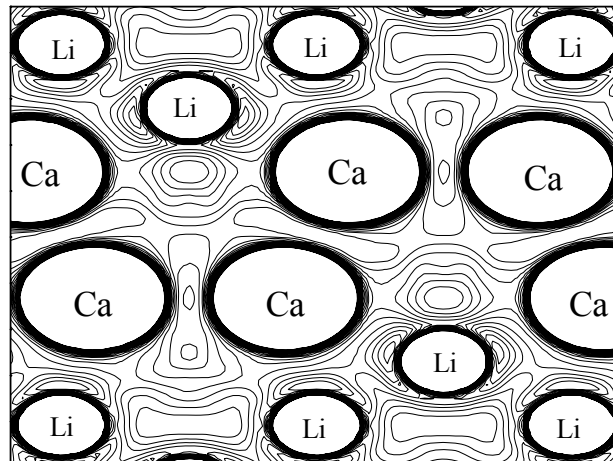
Pour connaître la nature et le caractère des liaisons entre les atomes, et pour expliquer le transfert de charge, nous avons calculé les densités de charge de valence dans les plans les plus denses (110) et (300).

Les Figures III.1.9 (a) et (b) représentent les contours des densités de charge électronique du CaLi_2 . Elles indiquent un caractère métallique avec une densité de charge dans la zone interstitielle entre les atomes et un caractère covalent entre les atomes Li-Li ainsi qu'un caractère ionique entre les atomes Ca-Li est ceci est confirmé dans les figures III.1.6 de DOS partielles.



Plan (300)

(a)

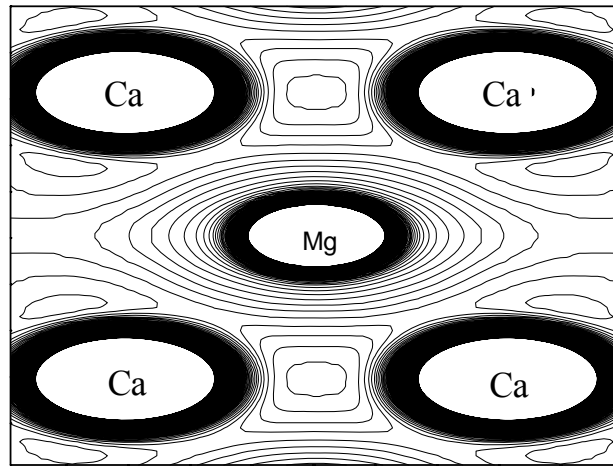


Plan (110)

(b)

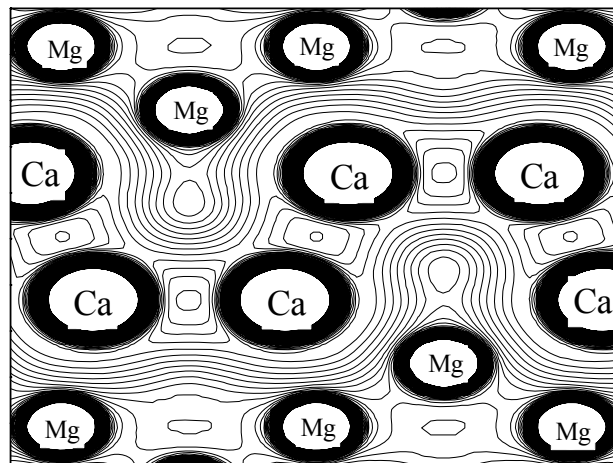
Figure III.1.9 Contours des densités du CaLi_2 de charges (a) dans le plan (110) et (b) dans le plan (300)

Les figures III.1.10 (a) et (b) présente la distribution de charge dans le CaMg_2 dans les plans (300) et (110). Un partage de charge entre Ca-Ca et Mg-Mg indique un caractère covalent et on remarque une concentration de charge autour du Ca avec une distribution autour de Mg indique la présence d'une liaison ionique entre ces deux derniers.



Plan (300)

(a)



(110)

(b)

Figure III.1.10 Contours des densités du CaMg_2 de charges (a) dans le plan (110) et (b) dans le plan (300)

2^{ème} partie

Calcul des propriétés électronique et la stabilité énergétique de l'alliage $\text{CaLi}_{2-x}\text{Mg}_x$

Après l'étude des propriétés structurales et électroniques des deux matériaux parents, nous sommes passés à l'examen des propriétés électroniques et la stabilité énergétique de l'alliage de ces deux derniers, formant le ternaire $\text{CaLi}_{2-x}\text{Mg}_x$.

Pour ce faire, nous avons utilisé la technique de la super cellule. Nous avons omis l'utilisation des opérations de symétrie, ramenant ainsi le calcul de la cellule unitaire à la cellule conventionnelle. Les deux matériaux cristallisent dans la même phase, et donc la cellule de simulation est simplement la cellule conventionnelle de cette même structure ($P6_3/mmc$ no. 194). En supprimant les opérations de symétrie, elle contient 4 positions non équivalentes pour l'atome de Ca et 8 positions non équivalentes pour l'atome de Li(Mg). En insérant progressivement les atomes de Mg à la place de ceux du Li sur les 8 positions nous reproduisons les concentrations $x = 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5$ et 1.75 .

III.2.1 Stabilité énergétique :

La stabilité du système peut être étudiée en calculant l'énergie de formation ΔH définie dans l'équation ci-dessous [10] :

$$\Delta H = E_t(\text{CaLi}_{2-x}\text{Mg}_x) - (E_t(\text{Ca}) + (2 - x)E_t(\text{Li}) + xE_t(\text{Mg})) \quad (\text{III.2.1})$$

Où E_t représente l'énergie totale de la maille unitaire.

L'énergie de formation ΔH est la variation d'enthalpie lorsque le composé est formé, dans sa forme la plus stable à partir de ses éléments, elle est utilisée pour déterminer la stabilité des composés.

Le tableau III.2.1 présente les énergies totales obtenues pour l'ensemble des concentrations, les deux composés parents et les éléments Ca, Li et Mg. Il présente également les énergies de formations calculées en utilisant l'équation III.2.1.

Tableau III.2.1 : L'énergie totale E_t et l'énergie de formation ΔH de composé aux différentes concentrations et des éléments purs. Toutes les énergies sont en eV.

	Ca	Li	Mg	CaLi ₂	CaMg ₂	CaLi _{1.75} Mg _{0.25}
E_t	-1360.79289	-15.04372	-400.669525	-1390.8962845	-2162.154535	-1487.24570
ΔH				-0.064	-0.090	0.164
	CaLi _{1.5} Mg _{0.5}	CaLi _{1.25} Mg _{0.75}	CaLiMg	CaLi _{0.75} Mg _{1.25}	CaLi _{0.5} Mg _{1.5}	CaLi _{0.25} Mg _{1.75}
E_t	-1583.71472	-1679.98547	-1776.53276	-1872.79361	-1969.34935	-2065.75672
ΔH	-0.086	0.457	-0.107	0.476	-0.121	0.125

Nous remarquons qu'à priori toutes les concentrations ne sont pas favorables. En effet, certaines énergies sont positives, d'autres sont négatives.

Si l'on examine ces résultats plus minutieusement, nous remarquons que l'énergie de formation est positive pour les cas d'insertion d'un nombre impaire d'atomes de Mg. En effet, comme on peut le voir sur la figure III.2.1 les valeurs s'alternent entre négatives et positives en fonction de la concentration.

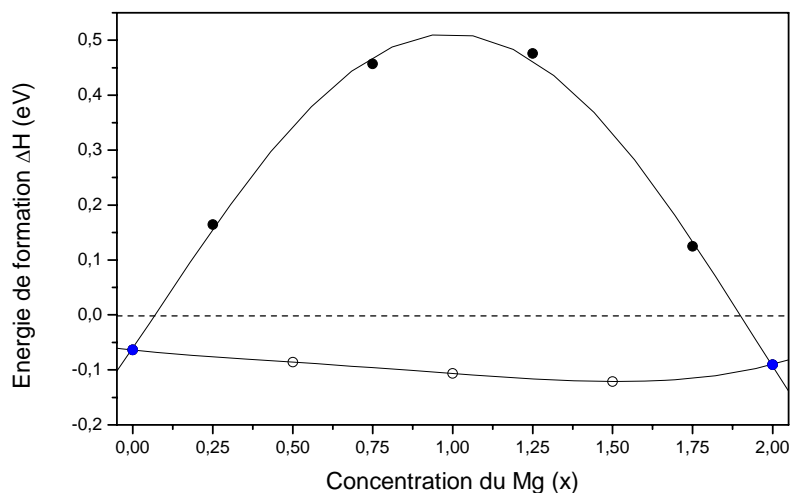


Figure III.2.1 Energie de formation en fonction de la concentration x des atomes de Mg. (●) Concentrations non stables (○) concentrations stables et (●) les composés parents

Pour expliquer ceci, il faut reconsidérer la technique de calcul utilisée. Comme précisé plus haut, la super cellule contient un nombre de 8 positions non équivalentes pour les atomes de Li et de Mg. Initialement, elles sont toutes occupées par les atomes de lithium que nous substituons progressivement par les atomes de Mg. En substituant un seul atome, l'énergie de formation est positive indiquant que la stabilité de la structure est altérée par cette substitution. Autrement dit par la suppression de certaines liaisons Li-Li et Ca-Li et leur

remplacement par des liaisons Li-Mg et Ca-Mg. Si l'on se réfère à la section précédente, les liaisons Ca-Li et Ca-Mg sont toutes deux à caractère ionique, donc sont des liaisons cohésives, et le remplacement de l'une par l'autre ne devrait pas avoir un effet de décohésion. Nous pouvons donc supposer que c'est l'insertion d'une liaison Li-Mg qui a l'effet de réduire la stabilité de la structure. Lors de l'insertion d'un second atome de Mg, l'énergie de formation est à nouveau négative, impliquant une structure stable. Il en découle que ce sont les liaisons Mg-Mg supplémentaires qui en sont la source. Ainsi, pour les substitutions suivantes, nous suggérons que la valeur de l'énergie de cohésion se balance entre la contribution des liaisons Li-Mg et Mg-Mg.

Pour confirmer cette théorie, il faudra analyser la structure électronique pour identifier le type des liaisons chimiques entre les différents atomes dans l'alliage.

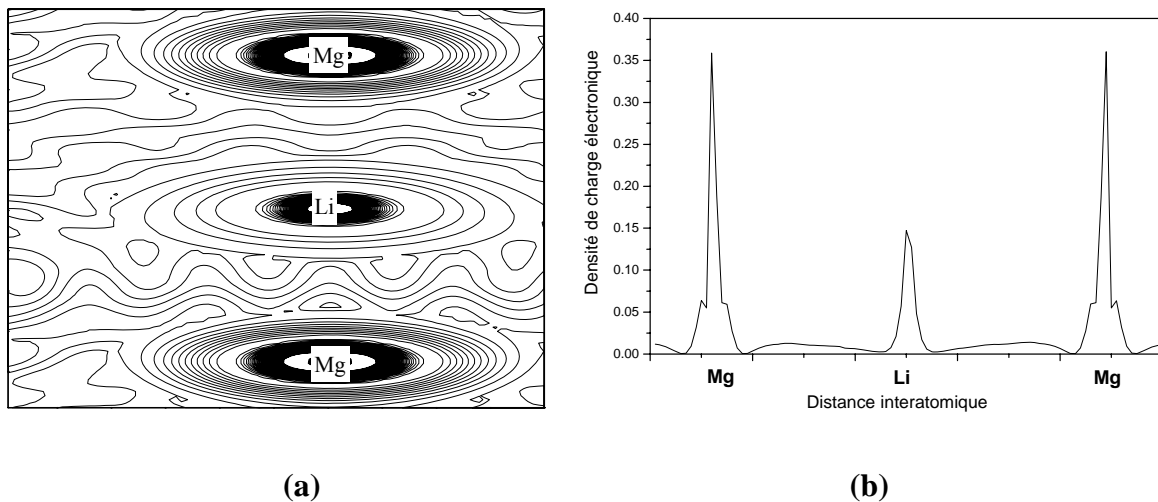


Figure III.2.2 Densité de charges électronique dans le composé $\text{CaLi}_{1.25}\text{Mg}_{0.75}$ (a) contour dans le plan (300) et (b) profile le long de la liaison entre les atomes Mg-Li-Mg

La figure III.2.2 (a) présente la distribution de charge dans le $\text{CaLi}_{1.25}\text{Mg}_{0.75}$ dans les plans (300), on remarque une concentration de charge autour de l'atome de Mg plus importante comparée à celle du Li indiquant la présence d'une liaison ionique entre ces deux derniers, et ceci est bien confirmé dans la figure III.2.2 (b) où est représenté le profil de la densité de charge le long de la liaison entre ces atomes.

Ainsi donc la liaison Li-Mg est moins cohésive que celle entre deux atomes de Mg. Cette dernière a été trouvée covalente. Ceci pourrait justifier le comportement observé plus haut.

Références:

- [1] P. Blaha, K. Schawarz, P. Sorantin, S. B. trickey, Comput. Phys. Commun. 59(1990)339
- [2] Perdew JP, Wang Y. Phys Rev B 1992; 45:13244.
- [3] Hydrogenation of $\text{CaLi}_{2-x}\text{Mg}_x$ ($0 \leq x \leq 2$) with C14 Laves phase structure : Kohta Asano, Kouji Sakaki, Xiangfeng Liu, Atsuo Akiba.
- [4] Gregory S. Rohrer : Structure and bonding in cristalline materials.
- [5] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **30**, 5390, 1944.
- [6] Theoretical indications of singular structural and electronic features of Laves phase CaLi_2 under pressure: Ji Feng, N. W. Ashcroft, Roald Hoffmann.
- [7] Hydrogenation of C14 Laves phase alloy CaLi_2 : Xiangfeng Liu, Kohta Terashita, Etsuo Akiba.
- [8] First principles study of C14 type Laves phase CaMg_2 hydrides : Fatih Gurçag Sen, M. Kadri Aydinol.
- [9] First-principles study of the electronic structure and mechanical properties of CaMg_2 Laves phase : Bi-Yu Tang, Wei-Yang Yu, Xiao-Qin Zengc, Wen-Jiang Ding, M.F. Gray.
- [10] First-principles study on the crystal, electronic structure and stability of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ and 1) :R.J. Zhang, Y.M. Wang, M.Q. Lu, D.S. Xu, K. Yang.

Conclusion générale

Conclusion général :

Les phases de Laves, avec la composition AB_2 , sont généralement des composés intermétalliques qui cristallisent en trois structures: cubique (C15-MgCu₂), hexagonale (C14-MgZn₂) et di-hexagonal (C36-MgNi₂).

Dernièrement, les composés de phase Laves ont été largement étudiés en raison des nouvelles perspectives de leurs applications, notamment comme réservoir pour le stockage de l'hydrogène.

Les propriétés structurales et électroniques de CaLi₂ et CaMg₂ et la stabilité énergétique de CaLi_{2-x}Mg_x (x=0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5 et 1.75) ont fait l'objet de notre travail.

Dans le cadre de la fonctionnelle de densité (DFT) nous avons mené notre travail en utilisant la méthode des ondes planes augmentées avec un potentiel total (*FP-LAPW*). Les effets d'échange-corrélation ont été traités dans le cadre d'approximation du gradient généralisée (GGA).

Les résultats trouvés pour les propriétés structurales sont en très bon accord avec l'expérience.

Les propriétés électroniques, en l'occurrence les densités d'états électroniques totales et partielles, les densités de charges électroniques et les structures de bandes énergétiques ont été investiguées et interprétées.

Dans le cas des deux composés parents, nous avons trouvé :

- ❖ Un caractère métallique dans les deux matériaux ;
- ❖ Une mixture des liaisons ioniques à caractère covalent ;

Ensuite, nous avons investi l'alliage CaLi_{2-x}Mg_x, reproduisons les concentrations 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5 et 1.75. Ceci est fait en utilisant la technique de la super cellule. Nous avons examiné la stabilité énergétique de cet alliage, ainsi que la structure électronique.

Le calcul des enthalpies de formations indiquent que l'ajout d'atome de Mg a un effet alternativement cohésive et anti-cohésive en fonction de la concentration. Notre analyse de la structure électronique, et plus précisément des liaisons chimiques dans le matériau nous a conduit à suggérer que cet état de chose est dû au fait que la liaison Mg-Li est ionique, moins

cohésive que la liaison Mg-Mg ou Li-Li, toutes deux covalentes. Ainsi, l'insertion d'un atome de Mg supprime à la fois 4 liaisons Li-Li et introduit à leur place 4 liaisons Mg-Li ; alors que l'insertion d'un second atome de Mg introduit une liaison Mg-Mg supplémentaire qui vient renforcer la stabilité structurale.

Ces matériaux étant destinés à des applications de stockage d'hydrogène, leur étude doit se faire à des températures et des pressions relativement élevées. Cette étude pourrait éventuellement être réalisée dans une étude par la méthode des pseudopotentiels abinitio. Ceci serait une perspective directe à notre présent travail.

Résumé :

Les deux alliages CaLi_2 et CaMg_2 , cristallisant dans la phase de laves de type C14, sont utilisés pour le stockage d'hydrogène. Récemment, le composé $\text{CaLi}_{2-x}\text{Mg}_x$ a été synthétisé, et un taux de stockage plus intéressant est soupçonné qui soit dû à la formation d'hydrures plus stables dans le composé comparé aux deux matériaux parents. Le stockage d'hydrogène à l'état solide étant un objectif des plus poursuivis pour les applications technologiques modernes, l'étude de ce matériau, sa structure et sa stabilité, semble d'une importance significative. Le but de ce travail était d'examiner la stabilité énergétique et structurale de cet alliage.

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW pour étudier les propriétés structurales et électroniques des matériaux CaLi_2 et CaMg_2 , ainsi de leur composé $\text{CaLi}_{2-x}\text{Mg}_x$.

Mots clés : Phase de Laves, Les intermétalliques, Méthodes ab initio

Abstract :

Both alloys CaLi_2 and CaMg_2 , crystallize in the Laves phase C14-type and are used for hydrogen storage. Recently, the compound $\text{CaLi}_{2-x}\text{Mg}_x$ was synthesized, and a rate of storage more interesting was suspected that is due to the formation of hydrides more stable in the compound compared to the two parent materials. Hydrogen storage in solid state is a goal pursued for the most modern technological applications, the study of this material, its structure and stability, seems of significant importance. The aim of this study is to examine the structural stability of this alloy.

In this work, we are using the FP-LAPW method to study the structural and electronic properties of CaLi_2 , CaMg_2 , and their compound $\text{CaLi}_{2-x}\text{Mg}_x$.

Keywords: Laves phases, Intermetallics, Ab initio methods

ملخص:

يستخدم المركبين CaLi_2 و CaMg_2 لتخزين الهيدروجين، حيث يتبلوران في شكل C14 من نوع phase de Laves. تم تركيب الخليط $\text{CaLi}_{2-x}\text{Mg}_x$ مؤخراً، و ظهر معدل تخزين مهم نتج عنه تشكيل هيدريد أكثر استقراراً في الخليط بالمقارنة مع المركبين الأصليين. تخزين الهيدروجين في الحالة الصلبة هو هدف يسعى إليه من أجل تطبيقات تكنولوجية حديثة، فدراسة هذه المواد و خصائصها بيدي أهمية كبيرة. الهدف من هذه الدراسة هو فحص خصائص المركبين والخليط الناتج عنهما.

كلمات البحث: Phase de Laves، الخلائط المعدنية، طرق الحساب ab initio