



N° :D02P2120...M

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université 20 août 1955-Skikda

Faculté des Sciences
Département de Physique

Mémoire de Master

Filière : Physique

Spécialité : Physique des matériaux

Thème

Investigations sur des propriétés physiques de l'hydrure de cadmium ternaire Cs_3CdH_5 : étude ab-initio au sein de la DFT

Présenté par :

Souames Rania

Soutenu le : 03 juillet 2022 devant le jury composé de :

Dr.S. YOUSFI Université de Skikda Président

Dr.S. DJELLAB Université de Skikda Rapporteur

Dr.A. FEKRACHE Université de Skikda Examineur

Année Universitaire : 2021/2022

Dédicaces

*Je dédié cet humble travail
A mon père et à **ma mère**, qui m'ont soutenu
tout au long de mes cursus scolaire et
universitaire. Vous serez toujours le modèle pour
Moi, j'espère que votre bénédiction
m'accompagnera toujours.
Merci d'être tous simplement mes parents.
Mes frères, sœurs, ma belle-sœur et mes deux anges
Dania et Léa c'est à vous que je dois cette réussite.*

Souames Rania

Remerciements

Je m'adresse mes sincères remerciements à mes chers parents, mes frères et sœurs, et mes amis , pour leurs soutiens matériels et morale.

*Un merci adressé également à mon Encadrant **Dr.S. DJELLAB** Pour le sujet et de me dirigé dans ce travail, je suis reconnaissant pour ses orientations, sa disponibilité et ses conseils judicieux.*

*Mes vifs remerciements et mon profond respect vont également aux **Dr.S. YOUSFI** et **Dr.A. FEKRACHE** d'avoir accepté de juger ce travail, leurs remarques seront vivement appréciées.*

Liste des figures

Liste des figures

Chapitre 01 : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Figure I.1 : Le cycle auto-cohérent de la résolution des équations de KS et DFT ...17

Chapitre 02: Hydrogène Production et stockage

Figure II.1: Emission de dioxyde de Carbone dans notre environnement dans les dernières années	29
Figure II.2: Principales origines de l'hydrogène produit dans le monde (IRENA,2018).....	31
Figure II.3: Capacité volumique des différents modes de stockage de l'hydrogène.....	32
Figure II.4: Différentes étapes pour stocker l'hydrogène dans un hydrure métallique.....	35
Figure II.5 : Classification périodique des éléments et enthalpie de formation des hydrures métalliques correspondant.....	36

Chapitre 03: Hydrure de cadmium ternaire Cs_3CdH_5 Résultats et discussions

Figure. III.1: cadmium (cd), chemical element, a metal of group 12(IIB, or zinc group) of the periodic table.....	39
Figure.III.2 :cadmium	40
Figure. III.3 :La structure cristalline tétragonale centrée de l'hydrure Cs_3CdH_5 ($I4/mcmn^\circ 140$). Atomes :Cs; grandes et rouges, Cd; moyennes et bleues H; petites et noires.....	44
Figure.III.4 :Les densités d'états totale et partielle calculée de Cs_3CdH_5 . La ligne en pointillés à zéro énergie est le niveau de Fermi.....	45

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Chapitre 03: Hydrure de cadmium ternaire Cs₃CdH₅ Résultats et discussions

Tableau III.1: Le paramètre de maille a , l'énergie de la bande interdite E_g , les constantes élastiques calculées C_{ij} , le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , le module de Young E , le coefficient de Poisson ν , le rapport B/G , pour le composé CsH dans les structures RS et CsCl.....	41
Tableau III.2: paramètres de maille optimisés, positions atomiques et distances interatomiques et les angles de la structure tétragonale Cs ₃ CdH ₅	43
Tableau III.3 : Les constantes élastiques C_{ij} (GPa) et les constantes de compliances élastiques S_{ij} (GPa ⁻¹) de Cs ₃ CdH ₅	46
Tableau III.4: Modules élastiques poly cristalline Cs ₃ CdH ₅	48

Liste des matières

Liste des matières

Remerciement

Dédicace

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction général.....1

Chapitre 01: Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Introduction.....6

I.1-Equation de Schrödinger d'un solide cristallin.....6

I.2-Approximation de Born-Oppenheimer.....8

I.3-Approximation de Hartree (électron libre).....9

I.4-Approximation de Hartree-Fock.....11

I.5-Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....14

I.5.1-Les théorèmes de Hohenberg-Kohn.....17

I.5.2-Approche de Kohn-Sham.....18

I.6-L'approximation de la densité locale (LDA).....19

I.7-Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....20

I.8-Résolution des équations de Kohn et Sham.....21

I.9-Calcul à base de pseudo-potentiels.....21

I.9.1-Code de calcul ABINIT.....21

Liste des matières

I.9.2-Bases d'ondes planes.....	22
I.9.3-Systèmes périodiques.....	23
I.9.4-Pseudo-potentiel.....	25
Références bibliographiques.....	27

Chapitre 02 : Hydrogène Production et stockage

Introduction.....	29
II.1Hydrogène.....	30
II.2Production de l'hydrogène.....	30
II.2.a-Le vaporeformage.....	30
II.2.b-La biomasse.....	30
II.2.c-L'électrolyse de l'eau.....	30
II.3-Modes de stockage d'hydrogène.....	31
II.3.a-Stockage sous pression.....	33
II.3.b-Stockage liquide.....	33
II.3.c-Le stockage solide.....	34
II.4-Les hydrures.....	34
Références bibliographiques.....	37

Chapitre 03 : Hydrure de cadmium ternaire Cs_3CdH_5 Résultats et discussions

Introduction.....	39
-------------------	----

Liste des matières

III.1-L'hydrure binaire CsH.....	40
III.2-L'hydrure ternaire Cs ₃ CdH ₅	42
III.2.1-Méthode De Calcul.....	42
III.3-Résultats obtenus	42
III.3.1-Propriétés Structurales.....	42
III.3.2-Propriétés électroniques.....	44
III.3.3-Constantes élastiques.....	46
III.3.4-Modules élastiques.....	47
Références bibliographiques.....	49

Conclusion générale

Conclusion générale.....	50
--------------------------	----

Résumé

Résumé	52
--------------	----

Introduction générale

Introduction générale

Les éléments purs et la plupart des composés binaires sont été étudiés et ils sont souvent bien caractérisés. Mais les composés ternaires, quaternaires et multi-composants ont considérablement moins étudiés et dans certain cas, les informations sont extrêmement pauvres. Pour les hydrures, la plupart des premiers travaux est concentrée sur les hydrures binaires. Récemment, les hydrures ternaires ont attirés l'attention des chercheurs. Beaucoup de recherches sont focus à trouver de nouveaux hydrures métalliques légers et peu coûteux avec des capacités de stockage élevées et des propriétés thermodynamique et cinétiques d'adsorption et de désorption d'hydrogène appropriés, à travers différents types de méthodes [1].

Le stockage dans des hydrures métalliques se présente comme l'une des solutions envisageables pour résoudre la problématique du stockage d'hydrogène. Le magnésium est un candidat prometteur pour le stockage en raison de sa capacité massique élevée, combinée à son faible poids et son faible coût. [2]

Les hydrures à base de Mg sont des matériaux très intéressants pour le stockage d'hydrogène solide à cause de la forte capacité de stockage de l'hydrogène (7.6 wt %). Cependant, la cinétique lente d'absorption/désorption d'hydrogène et la température élevée de désorption de l'hydrogène sont deux inconvénients majeurs limitent leurs applications pratiques comme matériaux de stockage d'hydrogène [3]. Il a été rapporté que l'addition d'une petite quantité de métaux de transition dans le réseau de MgH_2 peut déstabiliser l'hydrure de magnésium, conduisant à l'abaissement de la température de dissociation et /ou améliorer la cinétique d'absorption/désorption d'hydrogène [4].

Des hydrures de métaux de transition tels que Mg_2NiH_4 [3, 5, 6] et Mg_7TMH_{16} où TM est Sc, Ti, V, Y, Zr et Nb [7 - 9] ont reçu beaucoup d'attention à offrir de nouvelles possibilités pour le stockage de l'hydrogène. D'autre part, autres hydrures de métaux de transitions ont été étudiés, tels que Ba_2PdH_4 , Sr_2PdH_4 , $Ba_7Cu_3H_{17}$, K_3ZnH_5 , Rb_3ZnH_5 , Cs_3ZnH_5 , K_2ZnH_4 , Rb_2ZnH_4 , Cs_2ZnH_4 [10- 14]. Cs_3CdH_5 a été synthétisé pour la première fois par la réaction de CsH avec un excès de poudre de cadmium à 570K sous une atmosphère d'hydrogène de 200 bars pendant 16h et en suite caractérisé par DRX et la diffraction des neutron [15].

Introduction générale

Le but de le présent travail est d'étudier les propriétés structurales, électroniques et mécaniques de Cs_3CdH_5 en utilisant la méthode DFT.

Ce manuscrit a été structuré de la manière suivante:

Le premier chapitre une approche théorique sur l'équation de Schrödinger et les approximations qui ont été utilisés pour résoudre l'équation de Schrödinger tels que l'approximation de Born-Oppenheimer, Hartree et Hartree - Fock. Par la suite nous présentent la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) qui est la méthode utilisée dans nos calculs.

Le deuxième chapitre expose les méthodes de production d'hydrogène, ses modes de stockage et les différentes étapes pour stocker l'hydrogène dans les hydrures.

Le troisième chapitre nous présentons les résultats de nos calculs des propriétés structurales, électroniques et mécaniques de l'hydrure de cadmium ternaire Cs_3CdH_5 dans le cadre de la méthode DFT.

Finalemnt, notre travail sera clôturé par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] Jia Li, S. Zhang, S. Huang, P. Wang, H. Tian, J. Solid State Chemistry 198 (2013) 433.
- [2] Liv pall. Stockage de l'hydrogène par des mélanges mécano-chimiques à base de magnésium : étude de composés intermétalliques ternaires à base de bore (structure et essais d'hydrogénation). Université Science et Technologies – Bordeaux I, 2012.
- [3] Xiaojiang Hou, Rui Hu, Tiebang Zhang, Hongchao Kou, Wenjie Song, Jinshan Li, Int. J. Hydrogen Energy, 39(2014) 19672
- [4] C. X. Shang, M. Bououdina, Y. Song, Z. X. Gou, Int. J. Hydrogen Energy 29(2004)
- [5] J. Chen, T. Sakai, N. Kitamura, H. Tanaka, T. Kiyobayashi, H.T. Takeshita, N. Kuriyama. J. Alloys Compds, 330–332 (2002)162
- [6] M. Polanski, T.K. Nielsen, I. Kunc, M. Norek, T. Płociński, L.R. Jaroszewicz, C. Gundlach, T.R. Jensen, J. Bystrzycki, Int. J. Hydrogen Energy, 38(2013) 4003
- [7] Xiao-Bing Xiao, Wei- Bing Zhang, Wei- Yang Yu, Na Wang, Bi-Yu Tang, Physica B 404 (2009) 2234
- [8] M. G. Shelyapina, D. Fruchart, P. Wolfers, Int. J. Hydrogen Energy 35 (2010) 2025
- [9] Y. Bouhadda, M. Bououdina, N. Fenineche, Y. Boudouma, Computational Materials Science 78(2013) 110
- [10] M. Olofsson-Mårtensson, M.Kritikos, D.Noréus, J. Am. Chem. Soc. 121(1999) 10908
- [11] B. Huang, F. Fauth, K. Yvon, J. Alloys Compd. 244(1996)L1.
- [12] M. Bortz, K. Yvon, P. Fischer, J. Alloys Compd. 216 (1994) 43, M. Bortz, A. Hewat, K. Yvon, J. Alloys Compd. 13 (1997) 253
- [13] Jia Li, Shengli Zhang, Shiping Huang, Peng Wang, Huiping Tian, J. Solid State Chemistry 198 (2013) 433
- [14] M. Bortz, K. Yvon, P. Fischer, J. Alloys Compd. 216(1994)39. M. Bortz, A. Hewat, K. Yvon, J. Alloys Compd. 248(1997) L1
- [15] M. Bortz, M. Gutmann, K. Yvon, J. Alloys Compd 285 (1999) L19

Chapitre 1

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Introduction

Une description complète d'un système quantique à N électrons nécessite le calcul de la fonction d'onde correspondante: $\Psi(r_1, r_2, r_3 \dots, r_N)$ (Le spin est omis ici pour raison de simplicité). En principe ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, $H\Psi = E\Psi$. Cette équation ne possède des solutions analytiques que dans le cas de l'atome d'Hydrogène. En pratique, pour un solide de plusieurs atomes, le potentiel subi par chaque électron et 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 un nombre considérable d'équations différentielles simultanées. En général, il n'est pas possible à résoudre cette équation recours à des approximations s'impose. [1]

Dans ce chapitre, nous allons développer les outils théoriques qui nous ont permis de mener l'étude structurale, électronique et élastique. Nous commençons par décrire brièvement l'approximation de Born Oppenheimer, la théorie de Hartree et de Hartree-Fock, par la suite nous présentons la théorie de la fonctionnelle de la densité.

I.1- Equation de Schrödinger d'un solide cristallin [2]

La compréhension des propriétés des matériaux consiste à étudier le système de particule élémentaire: électrons et noyaux fortement interagissant qui le constituent. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Ces interactions sont décrites par l'hamiltonien H du système. Toute l'information de l'état du système est contenue dans la fonction d'onde Φ solution de l'équation de Schrödinger (équation 1.1):

$$H\Phi(r,t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(r,t) \dots \dots \dots 1.1$$

Dont la forme stationnaire pour les potentiels indépendants du temps est:

$$H\Psi(\{r_i\}, \{R_j\}) = E\Psi(\{r_i\}, \{R_j\}) \dots \dots \dots 1.2$$

Où :

E : Energie totale du système à son état fondamental décrit par la fonction d'onde

$\Psi(\{r_i\}, \{R_j\})$: Fonction d'onde (fonction propre) à plusieurs particules, où l'ensemble $\{r_i\}$ contient les variables décrivant les électrons et $\{R_j\}$ celles décrivant les noyaux.

H: L'opérateur correspondant à l'hamiltonien du système.

Un solide est une collection de particules lourdes, chargées positivement (noyaux) et de particules légères, chargées négativement (électrons). Si nous avons N noyaux, nous sommes confrontés à un problème de N particules en interaction électromagnétique. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction: Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons) selon l'équation suivante :

$$H_{tot} = T_{noy} + T_{él} + V_{noy-él} + V_{noy-noy} + V_{él-él} \dots\dots\dots 1.3$$

Où, T_{noy} est l'opérateur de l'énergie cinétique des noyaux,

$V_{noy-noy}$ est l'opérateur de l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux,

$V_{noy-él}$ est l'opérateur de l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,

$V_{él-él}$ est l'opérateur de l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons

$T_{él}$ est l'opérateur de l'énergie cinétique des électrons.

T_{noy} Et $T_{él}$ sont les opérateurs énergie cinétique des noyaux et des électrons s'expriment tout deux sous la forme de sommes de contributions individuelles :

$$\hat{T}_{noy} = - \sum_A^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_{\vec{R}_A}^2 \dots\dots\dots 1.4$$

$$\hat{T}_{él} = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 \dots\dots\dots 1.5$$

Les opérateurs énergie potentielle électron-électron et électron-noyau et noyau-noyau

sont les sommes des interactions coulombiennes entre particules chargées:

$$\hat{V}_{\text{él-él}} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^M \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|r_j - r_i|} \dots\dots\dots 1.6$$

$$\hat{V}_{\text{él-noy}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A e^2}{|r_i - R_A|} \dots\dots\dots 1.7$$

$$\hat{V}_{\text{noy-noy}} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_A^M \sum_B^N \frac{Z_A Z_B e^2}{|R_B - R_A|} \dots\dots\dots 1.8$$

M_A et m_e sont les masses des électrons et noyaux respectivement, Z_A et Z_B sont les charges des noyaux A et B.

La solution de l'équation (I.2) équation d'Erwin Schrödinger (1926) conduit à la résolution d'un problème à N corps. Il est extrêmement difficile de résoudre ce problème exactement. Effectivement lorsque l'on considère un certain nombre d'électrons N , ces fonctions d'ondes dépendent de leurs N coordonnées tridimensionnelles.

Par suite, la fonction globale dépend de $3N$ variables. Afin de trouver des états propres approchés acceptables, nous avons besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de *Born-Oppenheimer*

I.2- Approximation de Born-Oppenheimer [2]

L'approximation de *Born-Oppenheimer* ou l'approximation adiabatique, repose sur la séparation du mouvement des électrons de celui des noyaux du fait que la masse du noyau est très supérieure à celle des électrons (masse du proton égale à 1836 fois plus que celle de l'électron).

Elle consiste à supposer que les noyaux sont immobiles et permet de séparer dans un premier temps l'étude du mouvement des électrons de celui des noyaux et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger leur mouvement par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On

néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

L'hamiltonien décrit dans l'équation (1.3) peut être simplifié, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante mais qu'on peut la rendre nulle par un choix convenable de l'origine. L'hamiltonien devient:

$$H_{tot} = T_{el} + V_{noy-el} + V_{el-el} \dots \dots \dots \mathbf{1.9}$$

L'hamiltonien électronique H_{el} s'écrit de la forme suivante:

$$H_{el} = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_A^M \sum_i^N \frac{Zne^2}{|r_i - R_A|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^M \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|r_j - r_i|} \dots \mathbf{1.10}$$

Dans le cadre de l'approximation de *Born-Oppenheimer*, l'équation (1.2) de *Schrödinger* se réduit donc, pour une configuration donnée des noyaux, on a:

$$H^{el}\Psi(r_i, i = 1; n)(r_i, i = 1, n) = E^{el}\Psi(r_i, i = 1; n) \dots \dots \dots \mathbf{1.11}$$

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau; ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre et n'admet pas de solution analytique sauf dans des cas très simple comme celui de l'atome d'hydrogène. Par conséquent d'autres approximations sont donc nécessaires.

1.3- Approximation de Hartree (électron libre) [2]

L'approximation de *Hartree* consiste à remplacer la fonction poly-électronique par un produit de fonctions mono électroniques. Ces dernières satisfont chacune une équation de *Schrödinger* mono électronique avec un potentiel provenant du champ moyen des autres électrons.

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et les états de spin. Ceci a deux conséquences importantes: la première est que la répulsion coulombienne totale V_{el-el} du système électronique est surestimée, la seconde conséquence est que la description de *Hartree* ne tient pas compte du principe d'exclusion de Pauli, qui impose à la

fonction d'onde d'être antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées de deux électrons. Le principe d'exclusion de *Pauli* n'est pas pris en compte.

La résolution de l'équation est impossible du fait d'un grand nombre de particules mis en jeu. le traitement consiste à réduire le problème de N_e corps à celui d'une seule particule, ce qui permet de considérer la fonction d'onde du système $\Psi(r_i)$ comme le produit direct des fonctions d'onde à une particule $\Psi(r_i)$:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_{N_e}) = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_{N_e}) \dots \dots \dots \mathbf{1.12}$$

Dans cette approximation, on considère les électrons comme indépendants, chacun d'eux se mouvant dans le champ moyen crée par les autres électrons et par les noyaux.

L'hamiltonien électronique s'écrit de la forme suivante:

$$\begin{aligned} H_{el} &= \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i, i \neq j} \frac{ke^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha ke^2}{|r_i - R_\alpha|} \\ &= \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \right) + \sum_{i=1}^n \Omega_i(r_i) + \sum_{i=1}^n \left(\sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha ke^2}{|r_i - R_\alpha|} \right) \quad \dots \mathbf{1.13} \\ &= \sum_{i=1}^n H_i \end{aligned}$$

L'énergie potentielle $\Omega_i(r_i)$ d'un électron i dépend non seulement des mouvements de tous les autres électrons, mais aussi indirectement de son propre mouvement.

Les équations de *Schrödinger* mono électroniques, appelée équations de Hartree, s'écrivent sous la forme:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(r) + V(r) \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) \dots \dots \dots \mathbf{1.14}$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique de l'électron i et le deuxième terme $V(r)$ correspond au potentiel que subit l'électron. Le potentiel $V(r)$ doit tenir compte de l'interaction électron-noyau et de l'action des autres électrons. L'interaction électron-noyau est désigné par $V_N(r)$, donnée par:

$$V_N(r) = \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha ke^2}{|r_i - R_\alpha|} \Psi_i(r) \dots \dots \dots \mathbf{1.15}$$

Les vecteurs r et R désignent les positions spatiales respectives de l'électron et du noyau

la grandeur $e|\Psi_i(r_j)|^2$ représente la densité de charge du nuage électronique de l'électron j en un point de coordonnée r_j .

I.4- Approximation de Hartree-Fock [2]

Le système électronique dans l'approximation de Hartree n'est pas complètement décrit. En 1930, Fock a montré que la fonction d'onde de Hartree viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'une des interactions ainsi manquantes est l'interaction d'échange. C'est l'effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_j, \dots, r_{Ne}) = -\Psi(r_1, r_2, \dots, r_j, \dots, r_i, \dots, r_{Ne}) \quad \mathbf{1.16}$$

Dans laquelle ont été interverties les positions de i et de j .

$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_j, \dots, r_{Ne})$ est la fonction d'onde du système à N_e corps résultant de la combinaison linéaire de fonctions mono-électroniques.

L'approximation de Hartree-Fock constitue la base de presque toutes les méthodes ab-initio et semi-empiriques, d'où son succès confirmé dans ce domaine depuis plusieurs décades. La méthode Hartree-Fock est le point de départ de nombreux calculs quantique. En effet, la plupart des méthodes permettant le traitement de la corrélation électronique sont basées sur l'utilisation de la fonction d'onde obtenue après un calcul Hartree-Fock.

Le principe fondamental est la considération de l'indépendance du mouvement d'un électron par rapport au mouvement de ses voisins. Ainsi, lors de cette approximation, il n'est pas tenu compte de la corrélation électronique dynamique résultant de l'influence du mouvement des électrons environnants sur l'électron de référence. Tout comme dans l'approche de Hartree, la fonction d'onde d'un système à N électrons est décrite par une combinaison linéaire de fonctions mono électroniques avec en plus la prise en compte de l'antisymétrie de l'ensemble. Cette première approximation permet d'écrire la fonction d'onde du système comme un déterminant de Slater.

On exprime la fonction d'onde multi-électronique Ψ comme un déterminant de Slater construit à partir de N_e fonctions d'onde mono électroniques Ψ_i pour tenir compte du principe d'exclusion de Pauli. Ainsi (en supposant les positions des noyaux fixes ce qui permet de ne plus faire référence à leurs coordonnées)

$$\Psi(\vec{r}_1 \overset{\rightarrow}{\sigma}_1, \vec{r}_2 \overset{\rightarrow}{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{N_e} \overset{\rightarrow}{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} =$$

$$\begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1 \overset{\rightarrow}{\sigma}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2 \overset{\rightarrow}{\sigma}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_{N_e} \overset{\rightarrow}{\sigma}_{N_e}) \\ \Psi_2(\vec{r}_1 \overset{\rightarrow}{\sigma}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2 \overset{\rightarrow}{\sigma}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_{N_e} \overset{\rightarrow}{\sigma}_{N_e}) \\ \Psi_3(\vec{r}_1 \overset{\rightarrow}{\sigma}_1) & \Psi_3(\vec{r}_2 \overset{\rightarrow}{\sigma}_2) & \dots & \Psi_3(\vec{r}_{N_e} \overset{\rightarrow}{\sigma}_{N_e}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_{N_e}(\vec{r}_1 \overset{\rightarrow}{\sigma}_1) & \Psi_{N_e}(\vec{r}_2 \overset{\rightarrow}{\sigma}_2) & \dots & \Psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e} \overset{\rightarrow}{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \dots 1.17$$

Où $\overset{\rightarrow}{\sigma}$ représente le spin.

Suivant une procédure variationnelle la meilleure fonction satisfait les équations de Hartree-Fock:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(r) + V_N(r) \Psi_i(r) + V_H(r) \Psi_i(r) - \sum \int \frac{dr}{|r-r'|} \Psi_j^*(r') \Psi_i(r') \Psi_j(r) \Psi_i^*(r) = \epsilon_i \Psi_i(r). \dots 1.18$$

Les équations de Hartree-Fock diffèrent de celles de Hartree par le terme d'échange (le quatrième terme de l'égalité). La méthode Hartree-Fock ne permet pas de retrouver l'énergie exacte, car elle part du principe qu'un électron donné subit l'influence moyenne des électrons qui l'entourent, c'est-à-dire que l'électron baigne dans un champ moyen créé par les autres électrons. Cette méthode dite de champ-moyen apparaît grâce à l'approximation de la fonction d'onde électronique par un unique déterminant de Slater.

L'approximation d'Hartree-Fock permet donc d'aborder le problème à N corps comme un problème à un corps, dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif qui est en partie généré par les autres électrons. C'est pourquoi il faut résoudre l'Hamiltonien mono électronique de façon auto-cohérente: à partir d'un ensemble d'états initiaux. Pour cela on procède la façon suivante

- On suppose une distribution spatiale des noyaux, ce qui détermine l'énergie d'interaction entre noyaux ainsi que le potentiel de Hartree $V_H(r)$ en tout point de l'espace.
- On résout de façon cohérente les équations mono électroniques (1.11)
 - Pour cela on choisit une base initiale d'orbitales généralement construite à partir des orbitales atomiques ou d'ondes planes et l'on calcule, à l'aide de cette base, les potentiels d'interactions $V_H(r)$ et $V_N(r)$ que l'on introduit dans les équations mono-électroniques.
 - La résolution des équations mono-électroniques est alors possible et fournit un deuxième jeu de fonctions mono-électroniques à partir desquelles on réévalue les termes $V_H(r)$ et $V_N(r)$
 - On répète la procédure jusqu'à ce que l'on obtienne un jeu de fonctions mono-électroniques ainsi que les valeurs propres qui n'évoluent plus (valeurs stationnaires).
- On calcule alors l'énergie totale du système d'atomes et l'on ajuste la distribution spatiale des noyaux de façon à minimiser cette énergie totale. Cette méthode, qui rendrait le calcul trop difficile à réaliser du point de vue numérique, n'est pas pour autant exacte. En effet l'état fondamental correspond à un minimum global sur un ensemble de fonctions beaucoup plus étendu que celui couvert par un déterminant de Slater. Ainsi en utilisant la fonction d'essai (1.12) on ne peut espérer obtenir qu'une borne supérieure de l'énergie de l'état fondamental. On montre néanmoins que l'on s'approche graduellement de l'état fondamental en écrivant Ψ comme une somme de déterminants de Slater. Pour toutes ces difficultés la méthode de la fonctionnelle de densité est la plus souvent utilisée du fait qu'elle simplifie énormément les calculs.

I.5-Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [3]

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham [Hohenberg-1964, Kohn-1965].

Elle consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions dans le système. L'idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamental d'un système formé de noyaux et d'électrons sont des fonctionnelles (fonction d'une fonction) de la seule densité électronique.

La DFT est basée sur les deux théorèmes suivants :

1. Il y a une correspondance exacte entre la densité électronique et le potentiel externe d'un système physique donnée ; le potentiel externe est déterminé grâce à une densité unique à une constante près.

L'énergie de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons dans un potentiel externe V_{ext} peut s'écrire :

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F(\rho(r)) \dots \dots \dots \mathbf{I.19}$$

$\rho(r)$ est la densité électronique, $F(\rho(r))$ est une fonction universelle de ρ qui contient la contribution cinétique et coulombienne à l'énergie qui ne dépend pas du système. Il existe une relation unique à un constant près entre $V_{ext}(r)$ et $\rho(r)$.

$F(\rho(r))$ est une fonctionnelle universelle dans le sens où elle ne dépend pas du potentiel extérieur qui agit sur le système.

Le terme $\int V_{ext}(r)\rho(r) dr$ représente l'interaction noyau-électron.

2. La densité électronique qui minimise l'énergie du système est la densité exacte de l'état fondamental (Démontré par le principe variationnel). Il reste donc à déterminer $F(\rho(r))$

Avec

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \dots \dots \dots \mathbf{I.20}$$

Comme on ne connaît pas l'expression de T et V_{ee} pour un système d'électrons en interaction, Kohn et Sham ont proposé alors les séparations suivantes :

$$T[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]) \dots\dots\dots \mathbf{I.21}$$

T_s : Energie cinétique d'un gaz d'électrons sans interactions et de même densité électronique que le système réel, qu'on sait calculer en introduisant une description orbitalaire.

$$T_s[\rho(r)] = \sum_i f_i \int \phi_i \left(\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i(r) dr \dots\dots\dots \mathbf{I.22}$$

f_i : Nombre d'occupations des orbitales, d'où $\rho(r) = \sum_i f_i |\phi_i|^2$

D'autres parts,

$$V_{ee}[\rho(r)] = E_H[\rho(r)] + (V_{ee}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]) \dots\dots\dots \mathbf{I.23}$$

E_H : Energie de Hartree qui représente l'énergie d'interaction coulombienne d'une distribution de charges classique (qui ne prend pas en compte la distribution discrète des électrons). Elle s'écrit :

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr \dots\dots\dots \mathbf{I.24}$$

Finalement, $F[\rho(r)]$ se sépare en trois parties :

$$F[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \dots\dots\dots \mathbf{I.25}$$

Où

$$E_{xc}[\rho(r)] = \{V_{ee}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]\} + (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)])$$

E_{xc} : est l'énergie d'échange-corrélation non prise en compte dans T_s et E_H , qui représente la seule inconnue de notre problème. Ce terme n'est pas facile à calculer, mais il a l'avantage d'être beaucoup plus petit que les autres termes. Cependant plusieurs approximations et para-métrisations sont proposées. L'équation de Schrödinger à résoudre devient alors :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \dots\dots\dots \mathbf{I.26}$$

Avec :

$$V_{eff}(r) = V_H[\rho(r)] + E_{ext}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)]$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N f_i |\phi_i(r)|^2 \dots\dots\dots \mathbf{I.27}$$

ϕ_i : sont les états à une seule particule.

$$V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad \text{Représente le potentiel de Hartree.}$$

$$V_{xc} = \frac{\partial Exc[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad \text{Est le potentiel inconnu d'échange-corrélation.}$$

Plusieurs formules sont proposées pour traiter le terme d'échange-corrélation, en s'appuyant sur certaines approximations (le paragraphe suivant).

Finalement, sur la figure (I.1), un schéma illustrant les différentes étapes dans un calcul auto-cohérent réalisé par la DFT.

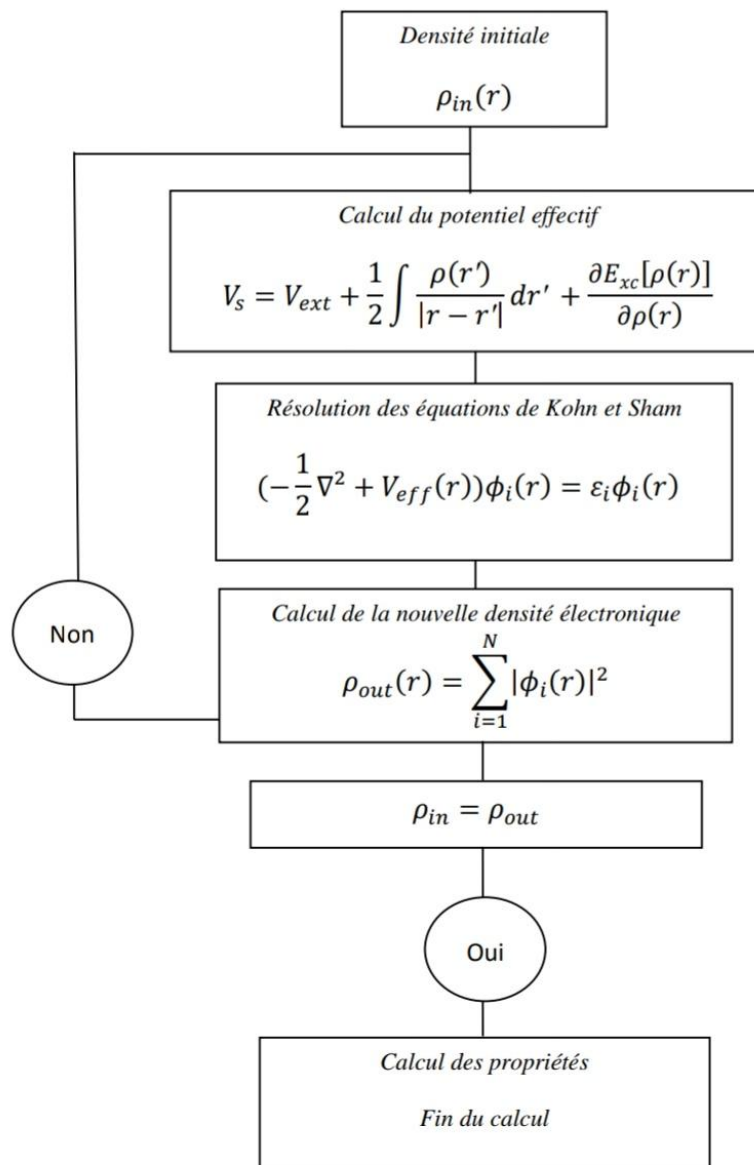


Figure I.1 : Le cycle auto-cohérent de la résolution des équations de KS et DFT

I.5.1-Les théorèmes de Hohenberg-Kohn [3]

- a) **Le premier théorème** 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

$$E[\rho] = T[\rho] + \int V_{ex}(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho] \dots \dots \dots \mathbf{I.28}$$

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} .

I.5.2-Approche de Kohn-Sham [3]

On vient de voir que l'expression de la fonctionnelle de l'énergie cinétique dans (I.28) est inconnue. Pour pallier à ce problème Kohn et Sham ont proposé, en 1965, de remplacer le 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:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{xc}[\rho] \dots \dots \dots \mathbf{I.29}$$

Où

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

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

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

$$T_0 = \sum_{i=1}^{Ne} \int \phi_i^{KS}(r) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i^{KS}(r) dr \dots \dots \dots \mathbf{I.30}$$

Où

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

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{Ne} |\phi_i^{KS}|^2 \dots \dots \dots \mathbf{I.31}$$

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 (I.29) 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 mono-électronique :

$$H^{KS}\phi_i^{KS} = E\phi_i^{KS}(r) \dots \dots \dots \mathbf{I.32}$$

$$(T + V_{ee} + E_{xc} + V_{ext})\phi_i^{KS}(r) = E\phi_i^{KS}(r) \dots \dots \dots \mathbf{I.33}$$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{Nn} \int \frac{Z_i\rho(r)}{|r-R|} dr + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}(r) \right] \phi_i^{KS}(r) = E_i\phi_i^{KS}(r) \dots \dots \mathbf{I.34}$$

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

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \dots \dots \dots \mathbf{I.35}$$

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

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r)\epsilon_{xc}[\rho(r)] dr \dots \dots \dots \mathbf{I.36}$$

Si nous connaissons la fonctionnel exacte E_{xc} l'approche Kohn-Sham doit être une théorie exacte.

Sachant que :

$$E_{xc}[\rho(r)] = E_x[\rho(r)] + E_c[\rho(r)] \dots \dots \dots \mathbf{I.37}$$

I.6- L'approximation de la densité locale (LDA)

Dans un seul cas modèle, celui du gaz uniforme d'électrons (correspondant assez bien aux électrons de la bande de conduction d'un métal), on connaît les expressions exactes ou avec une excellente approximation des termes d'échange et de

corrélation respectivement. Dans cette approximation LDA (Local Density Approximation), la densité électronique est supposée localement uniforme et la fonctionnelle d'échange-corrélation est de la forme

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\mathbf{v} \dots \dots \dots \mathbf{I.38}$$

Son extension aux systèmes sans contrainte de spin, prend le nom de LSD (Local Spin Density). La fonctionnelle d'échange-corrélation distingue les densités α et β sous la forme :

$$E_{XC}^{LSD}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})) d\mathbf{v} \dots \dots \dots \mathbf{I.39}$$

Ces méthodes fournissent souvent d'assez bonnes propriétés moléculaires (géométrie, fréquences) mais conduisent généralement à de très mauvaises données énergétiques telles que énergies de liaison etc...

1.7-Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange-corrélation des termes dépendant du gradient de la densité électronique. La GGA dénote plusieurs façons d'exprimer la combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Elle introduit une fonction générale des termes locaux et des termes dépendant du gradient :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f\left(\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}(\rho(\vec{r}))\right) d^3r \dots \dots \dots \mathbf{I.40}$$

Il existe de nombreuses expressions pour décrire la fonctionnelle GGA suivant le choix de $f\left(\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}(\rho(\vec{r}))\right)$ comme les formes de Becke, de Perdew et Wang et la plus populaire, de Perdew, Burke et Enzerhoft. Au final, la fonctionnelle GGA donne une énergie d'échange-corrélation plus faible que la LDA qui se traduit par un meilleur accord avec les valeurs expérimentales et tends généralement à une surestimation du paramètre de maille et du gap par rapport à la LDA. Cependant cette amélioration n'est pas systématique et il faut comparer les résultats obtenus avec

différentes approximations et avec les valeurs expérimentales lorsqu'elles sont disponibles.

I.8-Résolution des équations de Kohn et Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme suivante :

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij}\phi_j(\vec{r}) \dots \dots \dots \mathbf{I.41}$$

Où les $\varphi_i(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham se résume à la détermination des coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs.

Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent, Nous résumons ce cycle par les étapes suivantes (voir la figure I.1)

1. Commencer par une densité d'essai pour la première itération.
2. Calculer la densité et du potentiel d'échange corrélation pour un point.
3. Résoudre l'équation de Kohn-Sham.
4. Calculer la nouvelle densité.
5. Vérifier le critère de convergence (en comparant l'ancienne et la nouvelle densité).
6. Calculer les différents grandeurs physiques (Énergie, forces, ...) ; Fin de calcul.

I.9-Calcul à base de pseudo-potentiels

I.9.1-Code de calcul ABINIT

Les méthodes ab-initio (de premier principe) sont des méthodes qui utilisent seulement les constantes atomiques (paramètres de maille primitive et positions atomiques) comme paramètre d'entrée pour la résolution de l'équation de

Schrödinger.

ABINIT, code développé à l'université Catholique de Louvain-la-Neuve par l'équipe de X. Gonze. La licence utilisée est la GPL ce qui a permis à plusieurs scientifiques dans le monde d'apporter des compléments au code.

Cycle auto-cohérent

ABINIT implémente numériquement la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en résolvant les équations de Kohn-Sham qui décrivent le comportement des électrons dans un matériau. Cette résolution est faite dans une base d'ondes planes et de pseudo-potentiels. Le code utilise la méthode du gradient conjugué auto-cohérent pour déterminer le point d'énergie minimum et calculer la densité électronique. En plus de l'énergie totale, les forces ainsi que les tenseurs de contraintes sont aussi calculés. ABINIT peut traiter plusieurs types de matériaux tels les molécules, les surfaces et les solides périodiques comme les isolants, les métaux, les semi-conducteurs et les matériaux possédant un ordonnément magnétique. ABINIT peut utiliser la DFT pour calculer des fonctions de réponse incluant:

- Réponse à la pression et propriétés élastiques
- Phonons
- Réponse diélectrique
- Charge efficace de Born et tenseur de force d'oscillation infrarouge
- Réponses non-linéaires, incluant les réponses piézoélectriques, les sections efficaces de Raman et la réponse électro-optique

1.9.2-Bases d'ondes planes

L'espace de Hilbert décrivant les fonctions d'onde du système est de dimension infinie, ce qui exclut d'emblée une résolution complète. Cependant, une grande partie des propriétés physiques du système peut être décrite par un nombre restreint de vecteurs de base. Différentes méthodes ont été développées pour choisir une bonne base de départ, permettant d'effectuer les calculs sur un espace tronqué tout en gardant les propriétés physiques du système. Dans le cas des systèmes périodiques, la base la plus naturelle est la base des ondes planes.

I.9.3-Systèmes périodiques

➤ Théorème de Bloch

La description des réseaux cristallins est basée sur l'hypothèse que les atomes adoptent leurs positions d'équilibre et forment une structure qui se répète périodiquement dans les trois directions de l'espace et d'une façon infinie.

La notion de périodicité va permettre de passer de la description d'un système de taille infinie à celle d'une maille élémentaire de taille finie.

Soit \vec{R} un vecteur de translation du réseau direct tel que:

$$\vec{R} = I_1 \vec{a} + I_2 \vec{b} + I_3 \vec{c}$$

Alors le potentiel comme la densité et les fonctions d'ondes seront telles que:

$$V_s(\vec{r} + \vec{R}) = V_s(\vec{r})$$

$$\rho(\vec{r} + \vec{R}) = \rho(\vec{r})$$

$$\Phi(\vec{r} + \vec{R}) = \Phi(\vec{r})$$

Leur étude pourra donc se limiter à l'exploration d'une zone réduite de l'espace: la maille élémentaire définie par les vecteurs $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$.

Cette propriété d'invariance par symétrie de translation se traduit au niveau des fonctions d'onde par le théorème de Bloch.

$$\Phi_j(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_j(\vec{r}) \dots \dots \dots \mathbf{I.42}$$

Où \vec{k} est un vecteur quelconque du réseau réciproque et $u_j(\vec{r})$ est périodique avec:

$$u_j(\vec{r} + \vec{R}) = u_j(\vec{r})$$

La fonction d'onde s'exprime alors comme le produit d'une fonction périodique de même périodicité que le réseau u_j et d'une onde plane (rend compte de la translation de réseau). Cette condition d'invariance par symétrie de translation amène donc à définir un nouveau nombre quantique propre aux orbitales de Bloch, le vecteur d'onde \vec{k} . Ce vecteur est défini dans l'espace réciproque et plus particulièrement dans la première zone de Brillouin (PZB), équivalent de la maille unitaire de Wigner-Seitz

dans l'espace réciproque.

Si \vec{G} est un vecteur du réseau réciproque on peut décomposer u_j sur une telle base:

$$u_{j,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{j,\vec{k},\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$$

\vec{G} un vecteur de translation du réseau réciproque tel que $\vec{G}\vec{R} = 2\pi n$ avec n entier donc:

$$\Phi_j = \sum_{\vec{G}} C_{j,\vec{k},\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}$$

En théorie, avec une telle décomposition, les équations de Kohn-Sham peuvent être résolues. En pratique les choses ne sont pas aussi simples. Deux considérations font obstacle. D'une part, il existe une infinité de vecteurs \vec{k} appartenant à la PZB, d'autre part les vecteurs \vec{G} sont aussi en nombre infini.

Pour résoudre le premier problème, on discrétise la PZB. C'est ce qu'on désigne par le terme échantillonnage des points-k. De nombreuses procédures existent pour générer les pavages des points-k. On peut citer celles de Chadi et Cohen. Le simulateur ABNIT utilise la méthode proposée par Monkhorst et Pack.

Pour résoudre le deuxième problème, la manière standard de choisir la base d'ondes planes est de considérer toutes les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine limite, l'énergie de coupure:

$$\frac{\hbar^2 |\vec{k} + \vec{G}|^2}{2m} \leq E_{cut}$$

E_{cut} est appelée énergie de "cut off", qui représente un critère d'arrêt correspondant à une minimisation de l'erreur commise au niveau de l'énergie cinétique (les ondes planes étant des fonctions propres de l'opérateur énergie cinétique). Elle est dépendante du système étudié et en particulier du choix des pseudo-potentiels pour la description de l'interaction cœur-valence.

La convergence de la base est obtenue en augmentant l'énergie de "cut-off", ce qui revient à inclure dans la base des ondes planes des éléments dont l'énergie cinétique est plus élevée.

On résout alors numériquement les équations de Kohn-Sham pour une grille de

points k et une énergie de coupure E_{cut} donnée, en fixant un critère de convergence. Le calcul est supposé converger si la différence d'énergie totale entre deux itérations est inférieure à une valeur seuil.

I.9.4-Pseudopotentiel

Les calculs numériques sur l'état fondamental électronique d'un système (dans la formulation de Kohn-Sham) rencontrent des problèmes techniques supplémentaires. En effet, ils deviennent de plus en plus onéreux au fur et à mesure que le système à traiter contient un grand nombre d'électrons.

L'utilisation de pseudo-potentiel suppose que les électrons de cœur des composés sont "gelés" et ne contribuent pas, de façon significative, aux liaisons chimiques. En effet les pseudo-potentiels sont des potentiels d'interaction électrons-ions fictifs et ont pour rôle d'agir sur les électrons de valence en reproduisant de manière effective leur interaction avec les électrons de cœur (ces derniers étant "gelés") en rendant leurs fonctions d'ondes plus "lisses".

En général on ne traite explicitement que les fonctions d'onde de valence tandis que les états de cœur peuvent être décrits au premier ordre comme des charges fixes (frozen core approximation) participant à un écrantage du noyau.

De plus, pour rester orthogonales aux orbitales de cœur, les fonctions d'onde des électrons de valence oscillent rapidement dans la région proche du noyau. On remplace alors le potentiel dû au noyau et aux électrons de cœur par un potentiel fictif qui donne lieu aux mêmes fonctions d'onde de valence au-delà d'un certain rayon de coupure. Au-delà du rayon de coupure r_c définissant une sphère à l'intérieur de laquelle sont localisés les électrons de cœur. Cependant, en-dessous de cette distance, les fonctions d'onde $\Phi(r)$ sont remplacées par des pseudo-fonctions $\Phi_{\text{ps}}(r)$ plus douces que les fonctions d'onde réelles, ce qui permet de diminuer ainsi l'énergie de coupure 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'onde du solide.

Pour que le pseudo-potentiel soit intéressant à utiliser, il doit être transférable. C'est-à-dire dire qu'une fois créée dans un environnement chimique donné,

généralement l'atome isolé, il doit pouvoir donner des calculs précis pour d'autres environnements chimiques, comme le solide. Ainsi, on pourra générer le pseudo-potentiel dans une configuration simple à calculer (par exemple atomique) et ensuite le transférer dans des configurations beaucoup plus complexes.

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'onde du solide.

Références bibliographiques

- [1] N. Lebga, Thèse de Doctorat en Sciences, Université de Ferhat Abbas-Sétif (2011).
- [2] F. BELKHARROUBI, Thèse de Doctorat, Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès(2015).
- [3] S. BENYETTOU, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra (2016).

Chapitre 2

Hydrogène

Production et stockage

Introduction

Dans le domaine des énergies, le besoin est de plus en plus croissants mais les sources d'énergie d'origine fossiles subissent un épuisement progressif. Ces énergies sont néfastes et ont engendrés des problèmes environnementaux comme l'effet de serre comme l'illustre la figure II.1 qui présente la quantité de CO₂ émis dans notre environnement dans les dernières années.

Pour ces raisons les scientifiques ont eu recours aux énergies renouvelables non polluantes. En 2019, l'Agence internationale de l'énergie annonce que: L'hydrogène est un candidat très prometteur pour assurer la transition énergétique. En effet, l'hydrogène présente des avantages environnementaux, Avec l'utilisation de la pile à combustible, la conversion électrochimique de l'hydrogène donne de l'électricité, de la chaleur et de la vapeur d'eau. et dans les moteurs thermiques, sa combustion produit de la chaleur et de la vapeur d'eau.

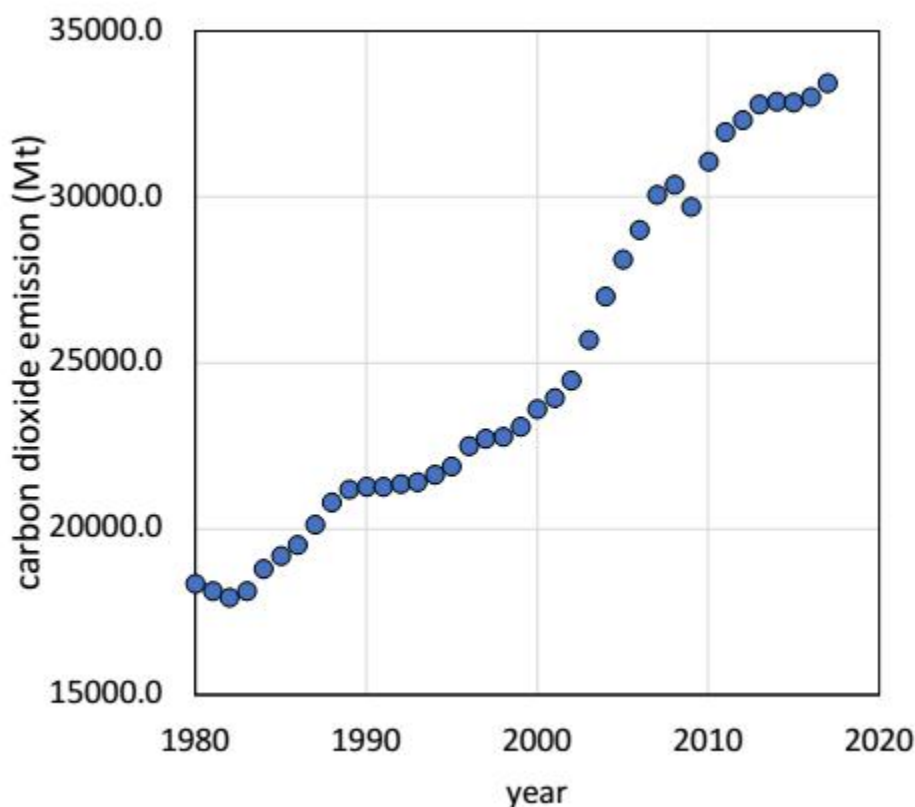


Figure II.1: Emission de dioxyde de Carbon dans notre environnement dans les dernières années [2]

II.1-Hydrogène

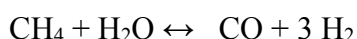
L'hydrogène est un gaz léger, naturellement présent dans l'univers, très réactif; il se combine avec beaucoup d'éléments chimiques. Les plus habituels autour de nous sont bien évidemment l'eau (H₂O) et les hydrocarbures.

II.2- Production de l'hydrogène

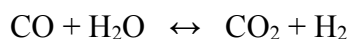
L'hydrogène peut être produit à partir de plusieurs sources. Les principales méthodes de production sont :

II.2-a. Le vaporeformage [1]

Environ 95% de l'hydrogène est produit à partir de combustibles fossiles par reformage (Le chauffage des hydrocarbures). Il est à noter qu'il existe plusieurs types de reformage et le procédé le plus courant est le vaporeformage du gaz naturel qui est le procédé le moins cher (exposition du gaz naturel sous une vapeur d'eau très chaude). L'inconvénient majeur de cette technique est la quantité de gaz carbonique rejetée dans l'atmosphère. La réaction de vaporeformage est la suivante:



Cette réaction, très endothermique, nécessite un apport continu d'énergie. Le monoxyde de carbone (CO) produit est ensuite transformé (à T = 800 - 900°C et P = 3,3 MPa), par conversion, en CO₂ avec production complémentaire de H₂



II.2-b-La biomasse [1]

Dans le domaine de l'énergie, le terme de biomasse regroupe l'ensemble des matières organiques pouvant devenir des sources d'énergie qui se renouvellent à la surface de la terre.

Le résultat de la gazéification thermique est un mélange de dihydrogène et de monoxyde de carbone que l'on purifie ensuite.

Cette voie est très attrayante car la quantité de CO₂dégagée au cours de la conversion de la biomasse en hydrogène est à peu près la même que celle provenant de la photosynthèse, d'où un écobilan nul.

II.2-c-L'électrolyse de l'eau [1]

Ce processus repose sur le fait que l'énergie électrique permet de dissocier la molécule d'eau en ses deux éléments constitutifs, (l'hydrogène et l'oxygène). Ce procédé très intéressant du point de vue écologique (absence de rejet de gaz à effet de serre). Si l'électricité utilisée est d'origine renouvelable on dit alors qu'il est vert. Le coût de la

production d'hydrogène par cette voie est cependant trois à quatre fois plus élevée que le vaporeformage.

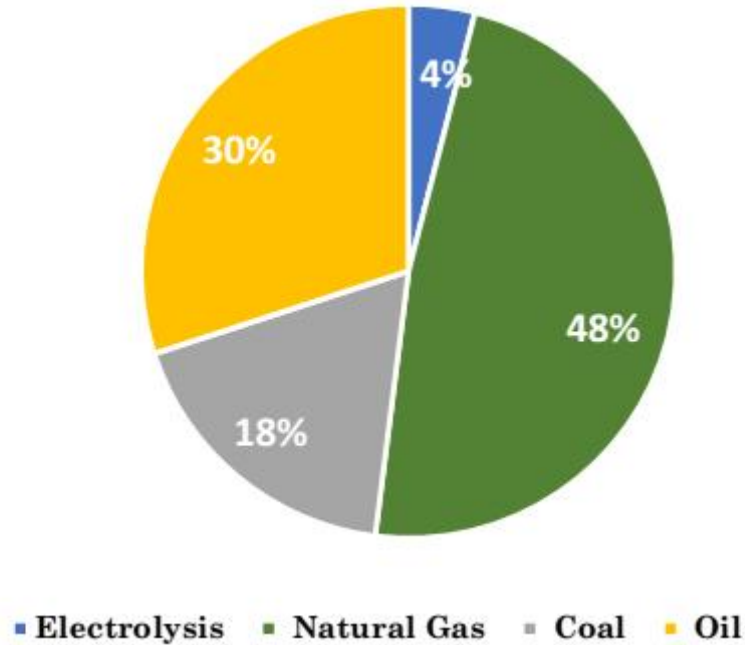


Figure II.2: Principales origines de l'hydrogène produit dans le monde(IRENA, 2018) [2]

II.3- Modes de stockage d'hydrogène

Une fois produit, l'hydrogène doit être stocké pour pouvoir ensuite être distribué. La problématique du stockage est l'un des verrous technologiques pour l'usage de l'hydrogène en tant que vecteur d'énergie. D'une part, il doit permettre un haut degré de sécurité et d'autre part, il doit être facile d'utilisation. L'hydrogène est un gaz extrêmement léger qui occupe un volume important dans les conditions de pression standard, c'est à dire à la pression atmosphérique. Pour le stocker et le transporter efficacement, il faut fortement réduire ce volume. Le dihydrogène ne peut jouer son rôle de vecteur d'énergie que si l'on peut le stocker efficacement, pour un coût limité et dans des conditions de sécurité acceptables. Le risque de fuite de dihydrogène doit être pris en considération, compte tenu du caractère inflammable et explosif de ce gaz dans certaines conditions. Ou, en raison de la petite taille de sa molécule, il est capable de traverser de nombreux matériaux, y compris certains métaux. De plus, il en fragilise certains en les rendant cassants.

Aujourd'hui, l'hydrogène peut être stocké sous trois formes différentes: gazeux, liquide ou solide. Ces trois méthodes de stockage diffèrent par leurs densités volumiques et

gravimétriques par leurs aspects sécuritaires et par leurs coûts. Les différents modes présentent chacun leurs avantages et leurs inconvénients selon des critères économiques, énergétiques, de capacités massique et volumique, ...

Les capacités volumiques de stockage offertes par ces différentes méthodes sont représentées en figure II.3. Cette figure met clairement en évidence la faiblesse du stockage sous pression et au contraire la force du stockage solide dans les hydrures métalliques.

Le problème s'avère complexe par le nombre de contraintes à respecter : capacité gravimétrique, capacité volumétrique, coût, cycle de vie, temps de remplissage, température de fonctionnement, ...

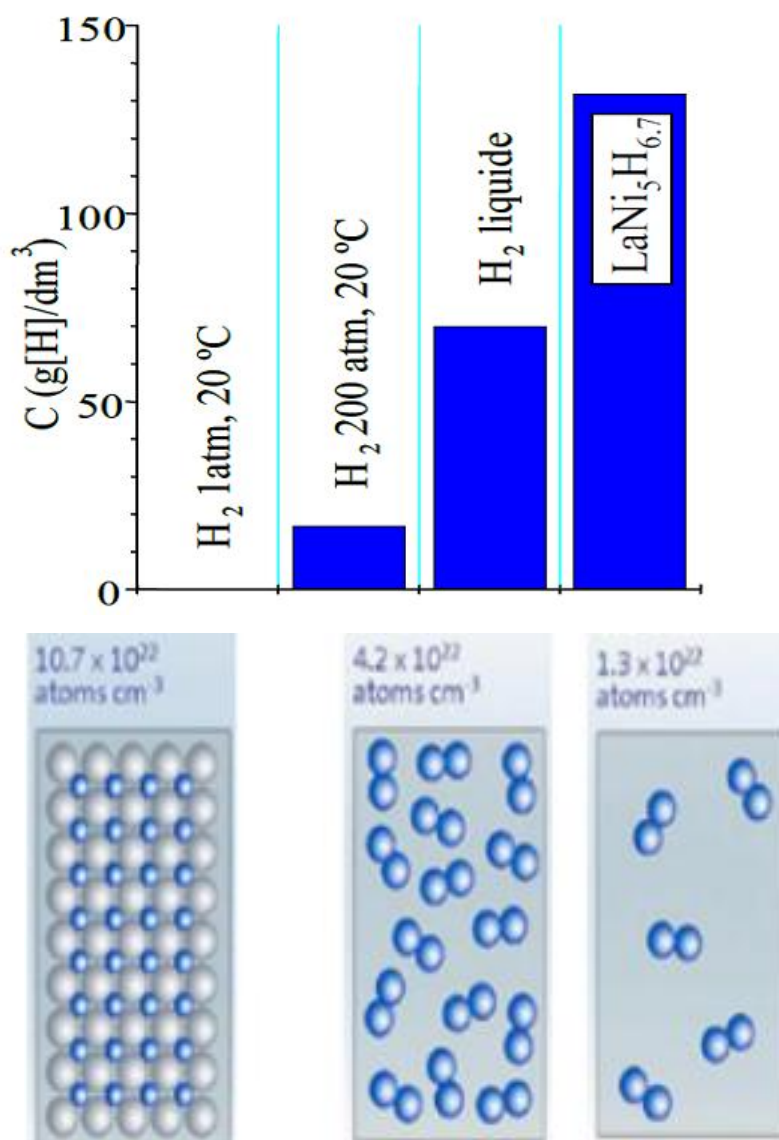


Figure II.3: Capacité volumique des différents modes de stockage de l'hydrogène [1]

II.3.a-Stockage sous pression

Le stockage de l'hydrogène sous forme gazeuse est la méthode la plus commune. Pour augmenter la densité, l'hydrogène est comprimé sous haute pression (allant jusqu'à 1300 bars). Ceci impose une consommation d'énergie de 10 à 20 % du PCI (Pouvoir Calorifique Inférieur). A l'état gazeux et à 293 K, la densité de l'hydrogène est de 0,0827 kg/m³ sous une pression de 1 bar, de 14,49 kg/m³ sous une pression de 200 et de 23,66 kg/m³ sous une pression de 350 bars. L'intérêt de stocker l'hydrogène sous pression réside dans le fait que l'on possède une grande maîtrise de la technologie et que le remplissage est très rapide.

Parmi les inconvénients de cette technique il y a :

- 1- La faible densité volumétrique
- 2- La nécessité de concevoir des réservoirs résistants aux chocs et adaptables aux véhicules pour les applications embarquées
- 3- La consommation d'énergie liée à la compression.

II.3.b-Stockage liquide

Ce mode de stockage est une solution très attrayante. Après l'hélium, l'hydrogène est le gaz le plus difficile à liquéfier dans la mesure où sa température de liquéfaction est de -253°C. Cette technique est utilisée dans le domaine spatial. Cependant, le volume de stockage est plutôt faible et nécessite une grande dépense d'énergie. Comme tout liquide cryogénique, l'hydrogène est stocké dans des récipients à double isolations thermique dont le but est de limiter les échanges de chaleur. Bien que la capacité volumique soit 2 à 3 fois supérieure à celle de l'hydrogène gazeux, le volume total du réservoir (du fait des couches isolantes) est similaire à celui d'un réservoir sous pression contenant la même quantité d'hydrogène.

Les avantages de ce mode de stockage sont :

- 1- Le réservoir nécessite moins de place qu'un réservoir sous pression (si l'on optimise les échanges).
- 2- Le remplissage est une technologie maîtrisée avec des stations-services spécialisées existantes (développées avec l'aide de l'industrie spatiale qui est la principale utilisatrice).

Les problèmes majeurs de la liquéfaction sont :

- 1- La nécessité d'utiliser des cryostats à forte isolation thermique.
- 2- Le phénomène de boil-off (évaporation par échauffement)

3- La très grande consommation d'énergie liée à la liquéfaction (de 25 à presque 100 % du PCI).

II.3.c- Le stockage solide

L'hydrogène peut être stocké dans les hydrures métalliques. En effet, l'hydrogène peut réagir de manière réversible avec certains métaux et alliages. Il réagit avec différents types de poudres métalliques ce qui crée un stockage solide à pression modérée. Il existe deux classes d'hydrures : les hydrures haute et basse température. L'hydrogène absorbé doit être pur pour ne pas détériorer les propriétés absorbantes du matériau.

L'intérêt d'utiliser les hydrures métalliques pour stocker l'hydrogène est de minimiser le risque de manipuler de grandes quantités de cet élément très réactif. Cette méthode a comme autres avantages le fait que les pressions mises en jeu, à température ambiante, sont relativement faibles et que l'hydrogène obtenu est très pur.

Un bon candidat pour le stockage doit avoir les propriétés suivantes [3-5]:

- Une grande capacité de stockage d'hydrogène par unité de volume et par unité de masse, qui déterminera la quantité d'énergie disponible.
- Une faible température de dissociation.
- Une pression de dissociation modérée.
- Une température de formation de l'hydrure suffisamment basse afin de minimiser l'énergie nécessaire pour la libération de l'hydrogène.
- Une dissipation de chaleur lors de la formation exothermique de l'hydrure.
- Une bonne réversibilité.
- Une perte d'énergie limitée au cours de charge et de décharge de l'hydrogène.
- Une cinétique de réaction rapide.
- Une grande stabilité vis-à-vis de l'O₂ et de l'humidité.
- Des matières premières recyclables.
- Un faible coût des matières premières et des processus de recyclage.
- Une sécurité élevée.

II.4- Les hydrures

Les hydrures métalliques sont formés par réaction solide-gaz, à partir de certains métaux ou composés intermétalliques susceptibles de former des liaisons réversibles avec l'hydrogène.

Les différentes étapes pour stocker l'hydrogène dans les hydrures sont:

- 1) Le métal est placé sous une pression d'hydrogène gazeux.

- 2) L'hydrogène se fixe sur sa surface à l'état adsorbé «Physisorption ».
- 3) La dissociation des molécules adsorbées et l'absorption des atomes libérés par les sites métalliques de surface «Chimisorption ».
- 4) Le déplacement/la migration des atomes d'hydrogène vers les sites de subsurface «Pénétration».
- 5) La diffusion des atomes d'hydrogène vers le cœur du métal avec la formation d'une solution solide « Diffusion ».
- 6) La formation d'un hydrure métallique.

La figure 4 présente de manière schématique le processus réactionnel, qui fait intervenir une première étape de dissociation des molécules d'hydrogène en surface, puis une seconde étape de diffusion des atomes d'hydrogène dans le métal.

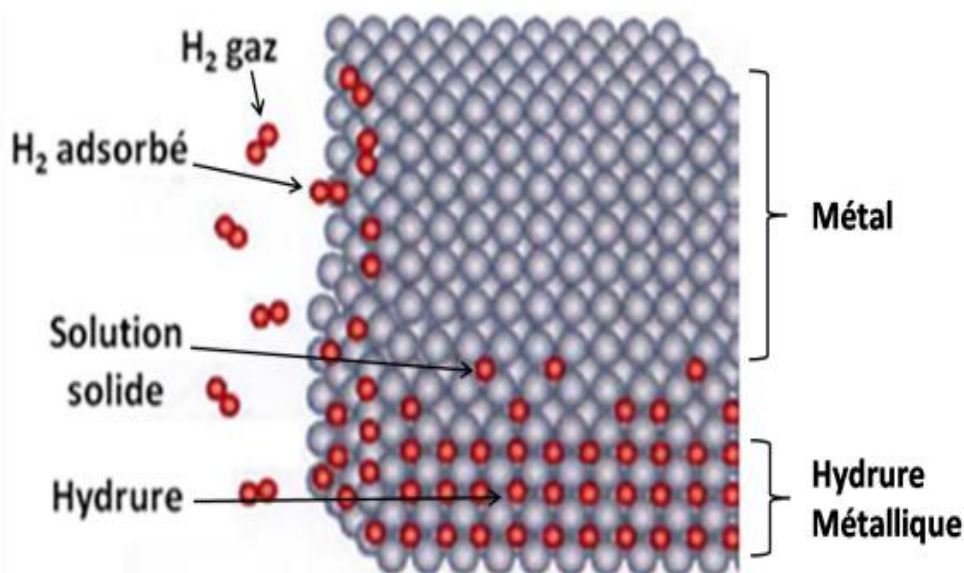


Figure II.4: Différentes étapes pour stocker l'hydrogène dans un hydrure métallique.

Dans le tableau périodique (Figure II.5), les éléments sur la gauche (en rouge sur la figure) de la classification périodique forment des hydrures stables et ceux situés à droite (en bleu sur la figure) forment des hydrures instables. Des hydrures de stabilité intermédiaire sont obtenus en mélangeant des éléments formant des hydrures stables avec des éléments formant des hydrures instables. Ces hydrures sont 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).

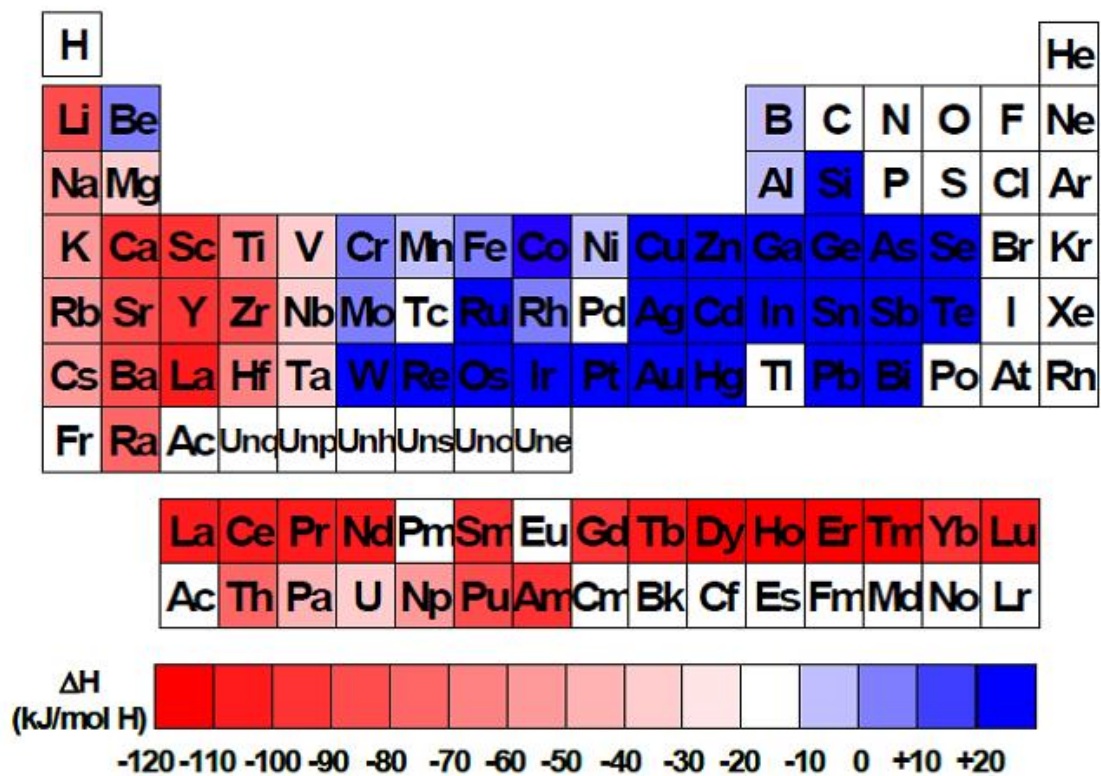


Figure II.5 : Classification périodique des éléments et enthalpie de formation des hydrures métalliques correspondant [6].

Références bibliographiques

- [1] B. OURANE, Recherche exploratoire de nouveaux intermétalliques ternaires à base de magnésium. Application au stockage d'hydrogène. THÈSE de Doctorat, cotutelle Entre L'Université de Bordeaux et L'Université de Sfax_Tunisie, 2014.
- [2] M. Nazemzadegan and R. Ghasempour, *Int. J. Renewable Energy Development* 8 (2) 2019, 169-178.
- [3] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher, A review, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 32 (2007) 1121–1140.
- [4] M.U. Niemann, S.S. Srinivasan, A.R. Phani, A. Kumar, D.Y. Goswami, and E.K. Stefanakos, A Review, *Journal of Nanomaterials* (2008) Article ID 950967.
- [5] M. Nakhl, pages : 152, Thèse en Physico-Chimie de la matière condensée, Université de Bordeaux 1, 2000.
- [6]Cristina (Petrache) STAN, Phases et nouveaux composés à base de magnésium pour le stockage de l'hydrogène, THÈSE de Doctorat, cotutelle entre ICMCB _ Université Bordeaux1 et l'Université Politechnique de Bucarest (2008).

Chapitre 3

Hydrure de cadmium ternaire



Résultats et discussions

Introduction

Le cadmium [1]

Est un élément chimique dont le numéro atomique est 48 est son symbole est Cd. Ce métal a beaucoup de similitude avec le zinc mais il est chimiquement moins réactif . avec une bonne résistance à la corrosion et plus particulièrement en milieu marin.

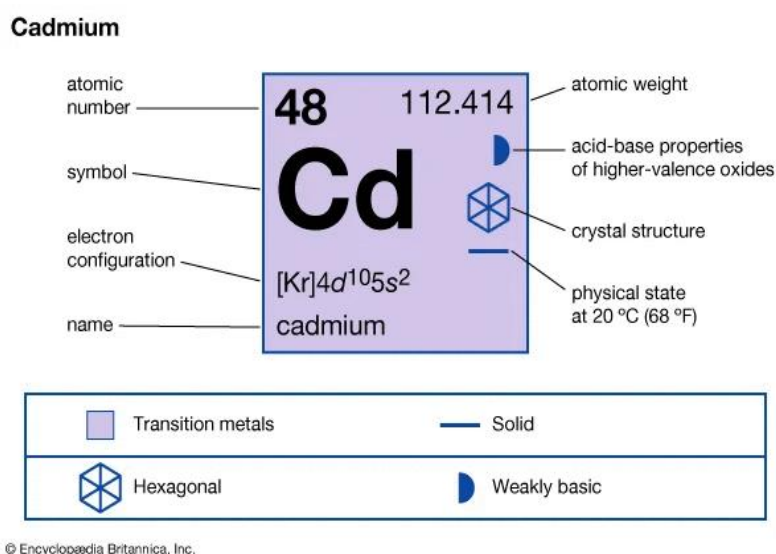


Figure. III.1: cadmium (cd), chemical element, a metal of group 12(IIB,or zinc group)of the periodic table. [2]

Historique [1]

la découverte du cadmium a été réalisée vers 1817 à partir du carbonate de zinc .il doit d'ailleurs sont nom. en effet, cadmium vient du latin « cadmia » qui est le nom anciennement donné au carbonate de zinc.

Qu'est-ce que le cadmium, où le retrouver [1]

le cadmium est un élément naturel que l'on trouve un peu partout que soit dans les piles, dans les écrans de télévision, les soudures ,les accumulateurs ou encore dans les pigment pour la peinture .est aussi présent dans la fumée de cigarette où il est sous forme d'oxyde de cadmium et également dans notre alimentation. Il s'agit d'un métal argenté, qui est mou et assez malléable et qui se ternit a l'air .Ses propriétés physico-chimiques lui permettent de traverser les barrières biologique et de s'accumuler dans les différents tissus de l'organisme. Il se retrouve aussi à l'érosion des sols et des retombées atmosphériques, à cause des décharges industrielles, des engrais du sol ou des eaux usées. Dans les aliments sont : Les moules, les mollusques, les algues, le riz, ou encore les pommes de terre.

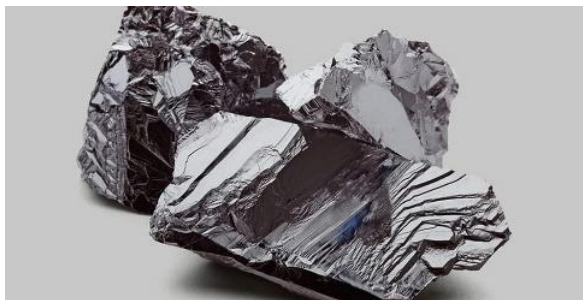


Fig. III.2 : cadmium [3]

L'hydrure de cadmium [4]

est un composé inorganique de formule chimique $(CdH_2)_n$.

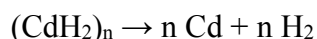
Un solide, connu uniquement sous le nom de poudre blanche insoluble thermiquement instable.

Historique [4]

En 1950, un groupe de recherche dirigé par Glenn D. Barbaras a synthétisé l'hydrure de cadmium pour la première fois. Cette séquence de réaction consistait en une déméthymation dans l'éther diéthylique à $-78^\circ C$, en hydrure de cadmium

Propriétés chimiques [4]

L'hydrure de cadmium solide, sur la base de son spectre infrarouge, est censé contenir des ponts hydrogène. D'autres hydrures métalliques inférieurs polymérisent d'une manière similaire. A moins d'être refroidi en dessous de $-20^\circ C$ ($-4^\circ F$), l'hydrure de cadmium et de l'hydrogène :



III.1- L'hydrure binaire CsH

A température ambiante et à pression atmosphérique, l'hydrure CsH se cristallise dans la structure cubique de type Rock-Salt [5]. D'après des travaux expérimentaux précédents, il a été rapporté l'observation d'une transition de phase structurale de ce composé, de la structure de Rock-Salt (RS) à basse pression à la structure de chlorure de césium (CsCl) à haute pression [6, 7]. La pression de transition de CsH est de 28 GPa mesurées en effectuant des études de rayons X à dispersion d'énergie à haute pression [7]. L'hydrure CsH est un semi-conducteur à large bande interdite dans les deux types de structures (RS et CsCl), il est caractérisé par un gap direct. Le composé CsH a une nature fragile. Le module de compressibilité pour le composé CsH est extrêmement petit, ce qui signifie que CsH a une faible résistance à la rupture surtout dans la structure RS.

Le tableau III.1 regroupe les données théoriques et expérimentales disponibles de quelques propriétés physiques de l'hydrure CsH.

Tableau III.1 Le paramètre de maille a , l'énergie de la bande interdite E_g , les constantes élastiques calculées C_{ij} , le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , le module de Young E , le coefficient de Poisson ν , le rapport B/G , pour le composé CsH dans les structures RS et CsCl.

		Structure de Rock-Salt (RS)		Structure de chlorure de césium (CsCl)	
		theor.	Exp.	theor.	Exp.
Propriétés structurales	$a(\text{Å})$	6.446 ^a	6.387 ^b	3.863 ^a	
		6.27 ^c		3.72 ^c	
Propriétés électroniques	E_g (eV)	4.650 ^a (mBJ-GGA)	4.4 ^d	3.950 ^a (mBJ-GGA)	
		2.470 ^a (GGA)		2.696 ^a (GGA)	
		4.59 ^c (mBJ-GGA)		3.72 ^c (mBJ-GGA)	
		2.27 ^c (WC-GGA)		2.56 ^c (WC-GGA)	
Propriétés mécaniques	C_{11} (GPa)	24.38 ^c	8.0±0.7 ^b	37.2 ^c	14.2±1 ^b
	C_{12} (GPa)	3.84 ^c		2.8 ^c	
	C_{44} (GPa)	10.13 ^c		4.0 ^c	
	B (GPa)	10.69 ^c		14.3 ^c	
	G (GPa)	10.18 ^c		8.4 ^c	
	E (GPa)	23.19 ^c		19.1 ^c	
	B/G	1.05 ^c		1.7 ^c	
	ν	0.138 ^c		0.233 ^c	

^a Reference [5]

^b Reference [8]

^cReference [9]

^dReference [10]

III.2- L'hydrure ternaire Cs_3CdH_5

III.2.1- Méthode De Calcul

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est un outil puissant pour étudier de nombreuses propriétés physiques et chimiques pour une large gamme de matériaux. Le code ABINIT basée sur des pseudo-potentiels et ondes planes (pp-pw) dans la théorie fonctionnelle de la densité a été utilisé. L'interaction entre les électrons et les noyaux est décrit en utilisant des pseudo-potentiels de Fritz Haber-Institut GGA [11] et des pseudo-potentiels de Troullier-Martins LDA [12]. L'énergie d'échange et de corrélation est traitée dans l'approximation GGA de Perdew – Burke – Ernzerhof (PBE) [13] et l'approximation de la densité locale (LDA) de Teter Pade [14]. Nous avons testé la convergence de nos calculs par rapport à $e_{cut-off}$ et le maillage en k-point. Une énergie de coupure de 30 Hartree et un maillage de $4 \times 4 \times 4$ ont été utilisés. L'auto-cohérence a été réalisée avec une tolérance de l'énergie totale de 0,0002 meV. Les paramètres de la maille et la forme de la cellule ainsi que les positions atomiques ont été relaxés. Les relaxations de la géométrie de la cellule et des positions atomiques ont été effectuées en utilisant un algorithme de gradient conjugué jusqu'à ce que les forces Hellman-Feynman sur tous les atomes soient inférieures à 0.00025 meV/Å. Ensuite le tenseur des constantes élastiques a été obtenu en utilisant la méthode de la réponse linéaire, mis en œuvre dans le code ABINIT.

III.3- Résultats obtenus

III.3.1- Propriétés Structurales

A température ambiante, l'hydrure de Cs_3CdH_5 a une structure cristalline tétragonale centrée avec un groupe d'espace $I4/m cm$ (No. 140) avec quatre unités formulaire Cs_3CdH_5 ($z = 4$). La maille contient 8 atomes Cs1 ($8h$) (in Wyckoff notation), 4 atomes Cs2 ($4a$), 4 atomes Cd ($4b$), 16 atomes H1 ($16l$) et 4 atomes H2 ($4c$). Chaque atome de Cd est entouré par 4 atomes de H1 pour construire la structure tétraédrique $[CdH_4]^{2-}$. La structure de Cs_3CdH_5 est représentée sur la Fig.III.3. Après la relaxation complète de la maille nous avons trouvé que la structure la plus stable de Cs_3CdH_5 se produit à un rapport axiale $c/a = 1,559$ et 1,51 pour les approximations GGA et LDA respectivement. Les écarts entre les valeurs de paramètres de maille expérimentales et calculées a et c sont 0,01 et 1,1%, respectivement, pour LDA. Ces écarts sont acceptables et sont typiques pour l'approximation de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Pour le reste de notre calcul nous avons prendre les valeurs trouvées par

l'approximation LDA. Les paramètres de maille calculées et les positions atomiques sont regroupés sur le tableau2.

Tableau III.2 :paramètres de maille optimisés, positions atomiques et distances inter-atomiques et les angles de la structure tétragonale Cs_3CdH_5 .

paramètres de maille(Å)	GGA		LDA		Experiment
	a = 7.9652 c = 12.4177	écarts (5.6%) (1.5%)	a = 8.4372 c = 12.7533	Écarts (0.01%) (1.1%)	
Positionsatomiques	Cs1 (8h): 0.6725, 0.1725, 0		0.6796, 0.1796, 0		(0.6825, 0.1825**, 0)*
	Cs2 (4a): 0, 0, 0.25		0, 0, 0.25		(0, 0, 0.25)*
	Cd (4b): 0, 0.5, 0.25		0, 0.5, 0.25		(0, 0.5, 0.25)*
	H1 (16l): 0.13093, 0.6309, 0.1585		0.12417, 0.62417, 0.1646		(0.12318, 0.62316, 0.1651)*
	H2 (4c): 0, 0, 0		0, 0, 0		(0, 0, 0)*
c/a	1.559		1.511		(1.495)*
distances inter-atomiques (Å)	Cd – H1 1.8613		1.838		(1.816)*
	Cs1 – H1 3.1342		3.144		(3.11)*
	Cs1– H2 2.9483		3.099		(3.085)*
	Cs1 – Cd 3.6624		4.978		(3.826)*
	Cs2– H1 3.1044		3.512		(3.507)*
angles (deg)	Cs2 – H2 3.3199		3.188		(3.148)*
	H1- Cd – H1 111.8613		110.5		(110.3, 107.8)*

* Valeurs expérimentales de ref [16]

** Valeurs expérimentales de ref [15]

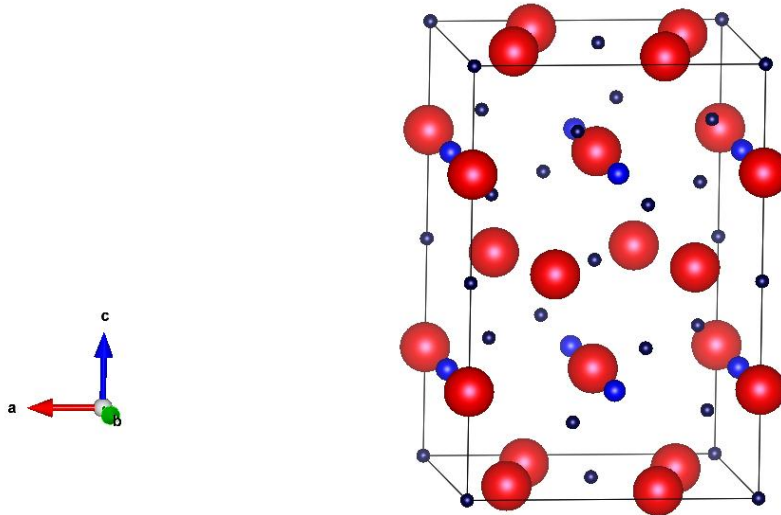


Figure. III.3 : La structure cristalline tétragonale centrée de l'hydrure Cs_3CdH_5 ($I4/mcmn^\circ 140$). Atomes :Cs; grandes et rouges, Cd; moyennes et bleuet H; petites et noires.

III.3.2- Propriétés électroniques

La structure électronique a été calculée afin de mieux comprendre les caractéristiques de liaison dans Cs_3CdH_5 , et en outre révéler le mécanisme de la stabilité structurelle et les propriétés élastiques du composé. Les densités d'états totale et partielle calculée de Cs_3CdH_5 sont présentées dans la figure. 4. Cs_3CdH_5 présente un gap de 2,02eV entre les bandes de valence et de conduction révèle un matériau semi-conducteur. Il est à noter qu'il existe deux sortes d'atomes d'hydrogène dans Cs_3CdH_5 , un atome d'hydrogène H1 reliés à l'atome de Cd dans le complexe tétraédrique $[CdH_4]^{2-}$ et hydrogène H2 près des atomes Cs et le composé peut être décrit par la formule ionique $3Cs^+[CdH_4]^{2-}H^-$.

Les principaux pics de liaison sont situés à trois régions :

- La première région est située à (-2.36, 0.00), dans cette région les pics de liaison au niveau de Fermi est essentiellement dominées par la contribution des orbitales Cs5p, H2 1s. Alors que, au-delà du niveau de Fermi la contribution dans TDOS est dominées par les états Cd 4d et H1 1s.
- La deuxième région (-5,31, -4,51) est caractérisée par un pic de liaison reflète la contribution des orbitales Cd 5s et H1 1s et Cs 5p. Ce recouvrement mène à une grande interaction et une forte liaison covalente entre Cd et H1 voisins et une liaison ionique entre Cs et les complexes $[CdH_4]^{2-}$.
- La troisième région (-8.54, -7.41) est formée par l'hybridation des états Cs 5p, H2 1s et les états Cd 4d, H1 1s

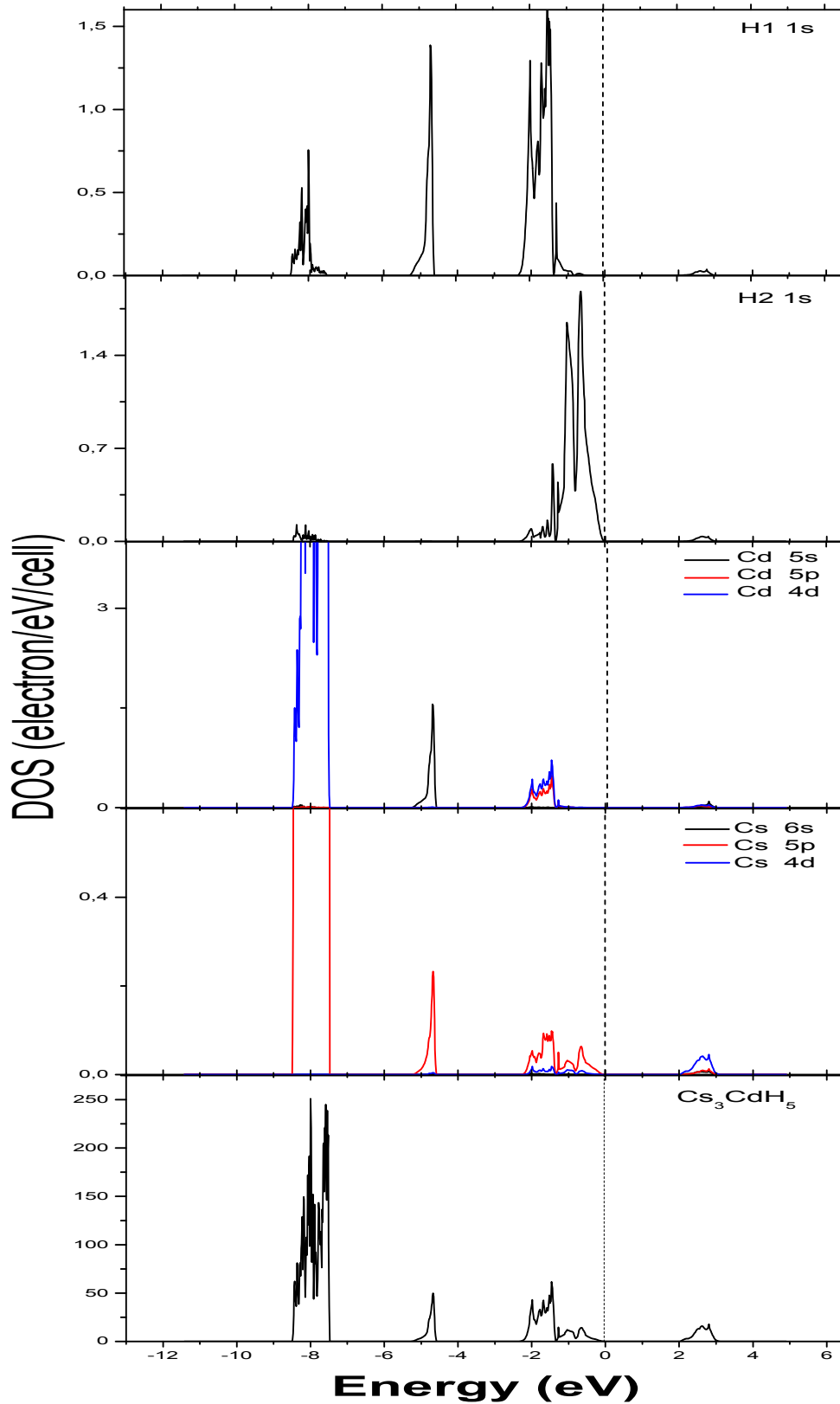


Figure III.4 : Les densités d'états totale et partielle calculée de Cs_3CdH_5 . La ligne en pointée à zéro énergie est le niveau de Fermi.

III.3.3- Constantes élastiques

Pour la structure tétragonale de l'hydrure Cs₃CdH₅, il y a seulement six constants élastiques indépendants. $C_{11} = C_{22}$, C_{33} , $C_{44} = C_{55}$, C_{66} , C_{12} et $C_{13} = C_{23}$, tout le reste sont des zéro ou suit la règle générale $C_{ij} = C_{ji}$. Les constants élastiques calculés sont regroupés dans le Tableau III.3. Il n'existe pas de résultats expérimentaux ou théoriques des constantes élastiques pour la comparaison.

Tableau III.3 : Les constantes élastiques C_{ij} (GPa) et les constantes de compliances élastiques S_{ij} (GPa⁻¹) de Cs₃CdH₅

Constantes élastiques C_{ij} (GPa)	Constantes de compliances élastiques S_{ij} (GPa ⁻¹)
$C_{11} = 22.84$	$S_{11} = 0.0575$
$C_{33} = 30.35$	$S_{33} = 0.0422$
$C_{44} = 10.85$	$S_{44} = 0.0922$
$C_{66} = 10.07$	$S_{66} = 0.0993$
$C_{12} = 9.59$	$S_{12} = - 0.018$
$C_{13} = 10.39$	$S_{13} = - 0.013$

Les critères de stabilité mécanique de la structure tétragonale sont:

$$C_{ii} > 0 \quad (i = 1, 3, 4, 6) \dots\dots\dots \mathbf{I.43}$$

$$C_{11} - C_{12} > 0 \dots\dots\dots \mathbf{I.44}$$

$$C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0 \dots\dots\dots \mathbf{I.45}$$

$$2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13} > 0(4) \dots\dots\dots \mathbf{I.46}$$

Notre résultat montre que la structure tétragonale de Cs₃CdH₅ est stable à 0 GPa.

Les constantes élastiques diagonales C_{ii} avec $i \leq 3$ peuvent être dénommées les constantes élastiques longitudinales, C_{ii} avec $i \geq 4$ peut être appelé les constantes élastiques de cisaillements, C_{ij} avec $i \neq j < 3$ sont désignés comme les constantes hors diagonale, et enfin, C_{ij} avec $i \leq 3$ et $j > 3$, qui mesurent la déformation de cisaillement produite par une contrainte longitudinale, peuvent être appelés les constantes élastiques mixtes [17]. Il ressort de nos calculs, $C_{11} < C_{33}$, qui montre que la force de liaison le long de la direction [001] est plus forte que celle de la liaison le long de la direction [100] et [010]. $C_{44} > C_{66}$, il indique que le cisaillement de [100] (001) est plus difficile que le cisaillement de [100] (010). Les [hkl] et (hkl) sont axes et plans de symétrie, respectivement.

III.3.4- Modules élastiques

Le module de compressibilité B et le module de cisaillement G sont calculés selon l'approximation de Voigt-Reuss-Hill [18 - 20]. La méthode de Voigt suppose que les déformations sont uniformes dans un agrégat et que les contraintes sont discontinues. Cependant, la méthode de Reuss suppose que les contraintes sont considérées comme continues et les contraintes discontinues. En conséquence, les forces entre les grains ne seront pas en équilibre. L'estimation pratique des modules poly cristallins (G et B) est donné par Hill. Hill a recommandé de les calculer par le moyen arithmétique des deux approximations (Voigt et Reuss).

Les formules de modules élastiques pour la phase tétragonale [21] sont:

$$\begin{aligned}
 B_V &= (1/9)[2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] \dots\dots\dots \mathbf{I.47} \\
 G_V &= (1/30)(M + 3C_{11} - 3C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66}) \dots\dots\dots \mathbf{I.48} \\
 B_R &= C^2/M \dots\dots\dots \mathbf{I.49} \\
 G_R &= 15\{(18B_V/C^2) + [6/(C_{11} - C_{12})] + (6/C_{44}) + (3/C_{66})\}^{-1} \dots\dots\dots \mathbf{I.50} \\
 M &= C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \dots\dots\dots \mathbf{I.51} \\
 C^2 &= (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 \dots\dots\dots \mathbf{I.52} \\
 B &= B_H = (B_V + B_R)/2 \dots\dots\dots \mathbf{I.53} \\
 G &= G_H = (G_V + G_R)/2 \dots\dots\dots \mathbf{I.54}
 \end{aligned}$$

Pour étudier de la dureté des matériaux poly cristallins, il est nécessaire de calculer le module de Young E et le coefficient de Poisson ν . Ces deux paramètres peuvent être calculés à partir des relations suivantes:

$$\begin{aligned}
 E &= 9BG/3B+G \dots\dots\dots \mathbf{I.55} \\
 \nu &= 3B-2G/2(3B+G) \dots\dots\dots \mathbf{I.56}
 \end{aligned}$$

Le tableau III.4 résume les valeurs calculées des modules élastiques poly cristallins pour notre composé. Le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module de Young E et le coefficient de Poisson ν sont égale à 15.048 GPa, 9.218 GPa, 22.965 et 0.246 respectivement. Pour la structure tétragonale de Cs₃CdH₅. Malheureusement qu'il n'y a pas des résultats disponibles dans la littérature pour faire une comparaison.

Nous pouvons calculer Le rapport (B/G) pour mesurer la ductilité un matériau [21]. La valeur critique; 1.75; sépare les matériaux ductiles et les matériaux fragiles. Si B/G 1.75 le matériau se comporte d'une manière ductile, sinon le matériau se comporte de manière fragile. Dans notre cas, le rapport $B/G = 1.63$, donc cet hydrure se comportent de manière fragile.

Pour les matériaux covalents, la valeur de coefficient de Poisson est minimale (typiquement $\nu = 0,1$) et $G = 1.1B$. Pour un matériau ionique, une valeur typique de ν est de 0.25 et $G = 0.6 B$, pour les matériaux métalliques ν est typiquement 0.33 et $G = 0,4 B$ [21]. Dans notre cas $\nu = 0.25$ et $G = 0.6 B$, qui indique que l'hydrure étudié est un matériau ionique.

Tableau III.4. Modules élastiques poly cristalline Cs_3CdH_5

Hydrure	B_V	B_R	B_H
Cs_3CdH_5	15.197	14.899	15.048
	G_V	G_R	G_H
	9.398	9.038	9.218
	B/G	E	ν
	1.63	22.965	0.246

Références bibliographiques

- [1] <https://www.passeportsante.net/fr/Nutrition/PalmaresNutriments/Fiche.aspx?doc=cadmium-metal-dangereux#propriete-du-cadmium>
- [2] <https://www.britannica.com/science/cadmium>
- [3] header semi-conducteur tellurure-de-cadmium 2016-06-17-10-37.jpg
- [4] https://stringfixer.com/fr/Cadmium_hydrure
- [5] R. Jaradat, M. Abu-Jafar, I. Abdelraziq, S. Bin Omran, D. Dahliah, R. Khenata, *Materials Chemistry and Physics* 208 (2018) 132-142
- [6] M.J. Latroche, *Phys. Chem Solids* 65 (2004) 517.
- [7] H.D. Hochheimer, K. Strossner, W. Honle, B. Baranowski, F. Filipek, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* 143 (1985) 139.
- [8] K. Ghandehari, H. Luo, A.L. Ruoff, S.S. Trail, F.J. DiSalvo, *Phys. Rev. Lett.* 74(1995) 2264.
- [9] R. Jaradat, M. Abu-Jafar, I. Abdelraziq, Ahmad Mousa, T. Ouahrani, R. Khenata, *AIP ADVANCES* 8, (2018) 045017.
- [10] K. Ghandehari, H. Luo, A.L. Ruoff, S.S. Trail, F.J. DiSalvo, *Solid State Commun.* 95 (1995) 385
- [11] M. Fuchs, M. Scheffle, *Comput. Phys. Commun.*, 119 (1999) 67
- [12] N. Troullier, J.L. Martins, *Phys. Rev. B* 43 (1991) (1993)
- [13] J. P. Perdew, k Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 77 (1996) 3865
- [14] S. Goedecker, M. Teter, J. Huetter, *Phys.Rev.B*54, (1996) 1703
- [15] M. Bortz, M. Gutmann, K. Yvon, *J. Alloys Compd* 285 (1999) L19
- [16] M. Bortz, M. Gutmann, K. Yvon, *J. Alloys Compd* 292 (1999) 311
- [17] B. B. Karki, L. Stixrude, R. M. Wentzcovitch, *Reviews of Geophysics*, 39, 4 (2001) 507
- [18] W. Voigt, *Teubner*, Leipzig, (1928).
- [19] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.* 9, 49-58 (1929).
- [20] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. London* 65, 350-354 (1952).
- [21] Zhi-jian Wu, Er-jun Zhao, Hong-ping Xiang, Xian-feng Hao, Xiao-juan Liu, and Jian Meng, *Phys. Rev. B* 76, 054115-1- 054115-15 (2007).

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons présentés une étude ab-initio des propriétés physiques de l'hydrure de cadmium ternaire Cs_3CdH_5 à l'aide de la méthode des pseudo-potential en utilisant le code de calcul ABINIT. Un sommaire de nos résultats est présenté comme suit :

Propriétés structurales

Cs_3CdH_5 a une structure cristalline tétragonale centrée avec un groupe d'espace $I4/mcm$ (No. 140) avec les paramètres de maille $a = 8.4372 \text{ \AA}$ et $c = 12.7533 \text{ \AA}$ (pour LDA) et $a = 7.9652$, $c = 12.4177 \text{ (\AA)}$ (pour GGA). Nous avons trouvé que la structure la plus stable après la relaxation de la maille complète. La relaxation totale de la maille se produit à un rapport axiale $c/a=1,559$ (GGA) et $1,51$ (LDA), où les positions atomique sont : [Cs1 (8h): 0.6796, 0.1796, 0],[Cs2 (4a): 0, 0, 0.25],[Cd (4b): 0, 0.5, 0.25],[H1 (16l): 0.12417, 0.62417, 0.1646],[H2 (4c): 0, 0, 0].

Propriétés électroniques

Cs_3CdH_5 est un matériau semi-conducteur avec un gap de $2,02 \text{ eV}$. Les principaux pics de liaison sont situés à trois régions. La première région est située à $(-2.36, 0.00)$, La deuxième région $(-5,31, -4,51)$, La troisième région $(-8.54, -7.41)$.

Constantes élastiques

Par ailleurs, nous avons calculés les constantes élastiques Pour la structure tétragonale de l'hydrure de cadmium Cs_3CdH_5 , Notre résultat montre que la structure est stable à 0 GPa . Ainsi qu'il ressort de nos calculs que la force de liaison le long de la direction $[001]$ est plus forte que celle de la liaison le long de la direction $[100]$ et $[010]$.

Modules élastiques

Dans le cadre de l'approximation de Voigt-Reuss-Hill, on a trouvé Le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , le module de Young E et le coefficient de Poisson ν à 15.048 GPa , 9.218 GPa , 22.965 et 0.246 respectivement pour la structure tétragonale de Cs_3CdH_5 et nous avons constatés que cet hydrure se comportent de manière fragile.

Résumé

Résumé

Dans ce travail nous avons utilisé le code de calcul ABINIT basé sur la méthode des pseudo-potentiels et d'ondes planes (PP-PW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), afin de calculer les propriétés structurales, électroniques et élastiques d'un composé ternaires (Cs_3CdH_5). On a utilisé l'approximation LDA et GGA pour la détermination des paramètres de maille optimisés.

Nous avons déterminé les propriétés structurale de l'hydrure de cadmium ternaires Cs_3CdH_5 , ainsi que les propriétés électroniques et élastiques.

Mots clés : DFT, méthode pp-pw, stockage de l'hydrogène, hydrure , Cs_3CdH_5 .

Summary

In this work we used the ABINIT code based on the method of pseudo-potentials and plane waves (PP-PW) within the framework of the density functional theory (DFT), in order to calculate the structural properties , electronic and elastic of a ternary compound (Cs_3CdH_5).

We used both LDA and GGA approximation for the determination of the optimized lattice parameters. We have determined the structural properties of the ternary cadmium hydride Cs_3CdH_5 , as well as the electronic and elastic properties.

Key words : DFT, pp-pw method, storage of hydrogen, hydride , Cs_3CdH_5 .

ملخص

في هذا العمل ، استخدمنا الكود الحاسوبي ABINIT بناءً على طريقة الموجات المستوية-PP (PW) في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) ، من أجل حساب الخصائص الهيكلية ، الإلكترونية والمرونية للمركب الثلاثي (Cs_3CdH_5). استخدمنا تقريب LDA و GGA لتحديد معالم الشبكة المحسنة .

لقد حددنا الخصائص الهيكلية لهيدريد الكاديوم الثلاثي Cs_3CdH_5 ، بالإضافة إلى الخصائص الإلكترونية والمرونية.

الكلمات المفتاحية : DFT , طريقة pp-pw , تخزين الهيدروجين ، الهيدريد , Cs_3CdH_5 .