

N° d'ordre : 09/2012-M/PH

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Des Sciences Et De La Technologie Houari Boumediene
(U.S.T.H.B.) Alger
Faculté de Physique



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de **MAGISTER**

EN : PHYSIQUE

Spécialité : Matériaux & Composants

Par **Mr. CHEDDADI Samir**

Sujet :

**MODELISATION DES PROPRIÉTÉS
STRUCTURALES ET THERMODYNAMIQUES DE
L'HYDRURE D'ALUMINIUM AlH_3 (ALANE)**

Soutenu publiquement, le 26/09/2012, devant le Jury composé de :

Mr. M. TRIBECHÉ	Professeur	à L'USTHB	Président.
Mr. A.KELLOU	Professeur	à L'USTHB	Directeur de mémoire
M ^{elle} . B.ALILI	Maitre conférences/A	à L'USTHB	Examinatrice
Mr. N.BENREKAA	Maitre conférences/A	à L'USTHB	Examinateur

Je remercie en premier lieu Dieu le tout puissant... !

A la mémoire de Ma Cher mère Zahra .. !

*A Mon Cher Père qui n'a jamais épargnés un effort pour m'encourager et me donner la
volonté pour finir ce travail.*

A ma Femme et mes petits Rahma, Rihab, zineb et, Jaha qui sacrés avec moi dans cette thèse

A tous les membres de ma famille ; mon frère et sa femme, ma sœur et leur marié.

Merci de m'avoir constamment

Soutenu

Un grand Merci !

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance au Professeur Abdelhafid Kellou qui a assuré, avec un grand intérêt, la direction de ce travail de Magistère pendant deux ans. Son expérience, son regard éclairé et sa patience m'ont été toujours précieux. Qu'il soit ici rassuré de toute ma gratitude.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude au président de jury de ma thèse pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de juger ce travail : Le Professeur Mouloud Tribeche, Chef de Département Physique Théorique.

Un grand merci à Mademoiselle Baya Alili, Maître de conférences, pour avoir accepté de se joindre aux membres de jury de mon mémoire.

J'ai un très grand plaisir à remercier Mr. N. Benrekaa Maître conférences à (l'USTHB) .Chef de Département Physique des Matériaux et Composants. D'avoir accepté d'examiner le travail de ce mémoire.

Ce travail a été effectué avec l'aide infiniment précieuse de Madame Malika Gallouze Maître assistante, avec qui j'ai appris l'essentiel des codes de simulation numériques mises en œuvre en l'occurrence le code ABINIT. Qu'elle reçoive ici toute ma reconnaissance pour ses compétences.

Mes remerciements vont aussi aux collègues du laboratoire de Physique Théorique et du laboratoire de Physique des Matériaux de la Faculté de Physique de l'U.S.T.H.B.

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	<i>ii</i>
INTRODUCTION GENERALE.....	1
Chapitre I : STRUCTURE DE LA MATIÈRE.....	5
I.1 Configuration atomique.....	6
I.1.1 Noyau :	6
I.1.2. Electron :	6
I.1.3. Eléments	7
I.1.4. Isotopes	7
I.1.5 Molécules	7
I.2. Liaisons atomiques.....	7
I.2.1. Liaison fortes:.....	8
I.2.1.1. Liaison ionique.....	8
I.2.1.2. Liaison covalente.....	8
I.2.1.3. Liaison métallique.....	9
I.2.2. Liaisons faibles	10
I.2.2.1. Liaison atomique ou de Van der Waals.....	11
I.2.2.2. Liaison hydrogène.....	11
I.3. Structure cristalline et réseaux de Bravais	12
I.3.1. Structure cristalline	12
I.3.2. Réseaux de Bravais.....	13
I.3.2.1. Réseaux tridimensionnels	14

Chapitre II : LES HYDRURES.....	13
II.1 Propriétés générales de l'hydrogène.....	16
II.1. Matériaux pour le stockage d'hydrogène.....	17
II.1.1. Les hydrures métalliques	17
II.1.2. Les hydrures d'aluminium complexes (alanates).....	18
II.1.3. Les borohydrures	19
II.1.4. Les amidures et imidures métalliques.....	19
II.1.5. La "physisorption" dans des nanostructures à grande surface spécifique	19
II.1.6. Le stockage électrochimique	20
II.1.7 Familles d'intermétalliques et leurs hydrures.....	20
II.2. Les différents types d'hydrure.....	21
II.2.1 Formation des hydrures.	21
II.3 L'hydrure d'aluminium (Alane).....	23
 Chapitre III : THEORIE ET MODELISATION.....	 24
III.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	26
III.1.1. Problème à N corps	26
III.1.2. Principe de la théorie.....	29
<i>i) Théorème 1</i>	29
<i>ii) Théorème 2</i>	29
III.1.3 Conditions sur la fonctionnelle d'échange-corrélation	31
III.1.4. Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation.....	32
A. Approximation de la Densité locale(LDA)	32
B. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	33
C. Auto-cohérence dans les calculs	33
III.2. La méthode des pseudopotentiels.....	34

III.2.1. Qu'est-ce qu'un pseudopotentiel ?.....	34
III.3.Le code ABINIT.....	37
III.4.Modèle quasi- harmonique de Debye.....	38
III.5. Chaleur spécifique	39
III.6. Enthalpie libre G	39
Chapitre IV : RESULTATS ET DISCUSSION.....	40
IV-1 Détails du calcul.....	42
IV.2. Propriétés structurales.....	43
IV.2.1. Modélisation des solides cristallins	43
IV.2.2. Modélisation de la phase α pour l'hydrure d'aluminium	46
VI.3. Propriétés thermodynamiques.....	50
VI.3.1 Evolution du volume et du module de compression en fonction de la température.....	50
VI.3.2 Evolution de la dilatation thermique et de la chaleur spécifique en fonction de la température	52
VI.3.3 Evolution de l'énergie libre G et de l'entropie S en fonction de la température.....	53
VI.4 Dopage avec les éléments simples Li, Si, C.....	55
V. CONCLUSION GENERALE.....	61
BIBLIOGRAPHE.....	64

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les carburants fossiles (pétrole, charbon et gaz naturel) qui répondent en majeure partie à la demande d'énergie primaire dans le monde sont de plus en plus épuisés. La conjoncture économique actuelle prend en considération cette crise qui requiert des solutions rapides et efficaces. En outre, les produits de combustion de ces carburants causent un changement global du climat en induisant des phénomènes nocifs tels que l'échauffement global, l'élévation des vagues, l'épuisement de la couche d'ozone, les pluies acides, la pollution, etc. Ce changement climatique pose le plus grand danger pour l'environnement et par la suite pour l'existence de la vie sur la Terre à plus ou moins long terme.

Il est fortement annoncé que l'hydrogène deviendra, dans les prochaines décennies le moyen de stockage et de transport de l'énergie pour la plupart des véhicules et des dispositifs portatifs [1]. Ce raisonnement est principalement basé sur deux critères : (i) l'épuisement des ressources pétrolières, et (ii) la commodité relative de la production de l'hydrogène par rapport aux autres sources d'énergie (hydroélectrique, solaire, éolienne, géothermique, nucléaire et thermonucléaire), avec l'eau comme seule matière première requise. L'eau H_2O est le fournisseur primaire de l'hydrogène par le biais de la réaction réversible d'électrolyse :



L'hydrogène est utilisé pour générer l'énergie électrique dans les piles à combustible. Son efficacité est double par rapport à celle des moteurs à explosion. Allant de 20 à 30 % pour les moteurs d'essence et de 30 à 40 % pour les moteurs de diesel.

En face des avantages de l'hydrogène comme source d'énergie, de nombreux inconvénients s'opposent, dus principalement à son stockage. L'hydrogène comprimé à l'état gazeux occupe un volume énorme comparé à celui de l'essence produisant la même quantité d'énergie. L'hydrogène à l'état liquide est dix fois plus dense que dans son état gazeux, mais sa production et son entretien sont onéreux. La conversion chimique réversible de l'hydrogène moléculaire dans un métal présente une méthode alternative, attractive et sûre : le stockage de l'hydrogène à l'état solide. Près de cinquante métaux du tableau périodique présentent une capacité d'absorber

l'hydrogène atomique en grande quantité jouant ainsi le rôle d'éponges à hydrogène. Les choix possibles des matériaux de stockage sont donc très grands.

Certaines classes d'intermétalliques possèdent dans leurs structures des sites interstitiels permettant l'insertion d'atomes de petite taille (ex. H, N, C). Les composés d'insertion ainsi obtenus ont un intérêt à la fois fondamental et appliqué. Quand l'hydrogène est l'atome inséré, nous parlons des hydrures. Ce mode de stockage a suscité un grand intérêt au sein des communautés scientifique et industrielle pendant les quatre dernières décennies. Il est important de signaler que des facteurs comme la taille et la forme de la cavité, la nature chimique des atomes environnants et les séparations interatomiques H-H et H-métal influencent le taux de l'insertion de l'hydrogène dans ces composés.

Sur le plan fondamental l'interaction de l'hydrogène avec les atomes de la structure hôte conduit à différents phénomènes comme la mise en ordre structurale, les effets chimiques, magnéto volumiques, etc... Le cadre idéal pour examiner les interactions de l'hydrogène est celui de la théorie quantique de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2,3] compte tenu de sa fiabilité dans le calcul des quantités énergétiques et des propriétés qui en dérivent. Plusieurs méthodes ont été construites au sein de la DFT et produisent des résultats précis pour la résolution des structures électroniques des matériaux [4].

A l'avenir, l'hydrogène permettra de produire de la chaleur mais également de l'électricité, grâce à la pile à combustible qui offre de larges perspectives d'utilisation dans le domaine d'application mobile. Contrairement aux énergies fossiles, sa combustion ne rejette pas de gaz à effet de serre. Sur ce chemin, il peut devenir le parfait complément des énergies renouvelables. En pratique, les énergies solaire et éolienne ont l'inconvénient d'être intermittentes (alternance jour/nuit pour le solaire, vents irréguliers pour l'éolien). Grâce à l'hydrogène, il devient disponible de gérer ces aléas : en cas de surproduction, l'électricité excédentaire peut servir à produire de l'hydrogène; lorsque la production est insuffisante, l'hydrogène peut à son tour être converti en électricité. Les potentialités de l'hydrogène ne se limitent pas à la production d'électricité. L'hydrogène peut fournir de l'énergie par combustion. C'est déjà le cas dans le domaine spatial, où il sert à la propulsion des fusées. Dans le secteur de transport, des véhicules électriques alimentés par une pile à combustible fonctionnant à l'hydrogène pourront remplacer avantageusement nos véhicules : de nos voitures, ne s'échappera plus que de l'eau.

Inépuisable, respectueux de l'environnement, souple dans son utilisation, l'hydrogène offre de nombreux avantages. Mais avant que l'hydrogène n'entre dans notre vie quotidienne, des progrès doivent être faits à chaque étape de la filière : production, transport, stockage et utilisation. Ceci peut se faire par l'application de nombreuses techniques, parmi lesquelles une méthode qui consiste à stocker à basse pression l'hydrogène sous forme atomique dans la structure cristalline des métaux, en formant ce qu'on appelle des hydrures métalliques.

Le stockage de l'hydrogène décrit généralement l'absorption ou l'adsorption de l'hydrogène par un matériau. Certains matériaux, plus connus sous le nom d'hydrure d'aluminium sont capables de l'absorber de façon réversible. Cette forme de stockage présente deux avantages principaux : la sûreté, puisque les pressions mises en œuvre peuvent être fiables (souvent inférieures à la pression atmosphérique) et la compacité puisque les hydrures métalliques possèdent des capacités volumiques d'absorption élevées.

Notre travail c'est modéliser les propriétés structurales et thermodynamiques de la phase α , ainsi que la stabilité de la structure cristalline d'hydrure d'aluminium. C'est un matériau beaucoup utilisé dans l'industrie du stockage d'hydrogène (absorption ou adsorption). L'alane (AlH_3) a aussi plusieurs phases : β , γ , δ , ϵ , ζ où α est la phase la plus stable, après tout ça nous dopons la matrice de α avec les éléments simples lithium (Li), silicium (Si), carbone (C).

Nous avons utilisé une méthode de calcul *Ab initio*, dite pseudopotentiels, implémentée dans le code ABINIT qui est très efficace dans l'étude des propriétés physiques des matériaux, ainsi que le modèle de Debye pour l'étude des propriétés thermiques. Le travail est subdivisé en quatre chapitres, le premier est consacré aux généralités sur la structure de la matière, ainsi la structure cristalline et réseaux de Bravais. Le deuxième chapitre est consacré aux hydrures. Nous consacrons dans le troisième chapitre à présenter le cadre théorique de notre travail dont nous rappelons et exposons les fondements de la DFT et les principes de la méthode des pseudopotentiels, ainsi le code ABINIT. Le quatrième est consacré à la présentation des résultats de nos calculs des propriétés structurales et stabilité de la phase α . Nous terminons par donner des conclusions et perspectives.

Chapitre I

STRUCTURE DE LA MATIÈRE

- I.1. Configuration atomique.
- I.2. Liaisons atomiques.
- I.3. Structure cristallines et réseaux de Bravais.

I.1 Configuration atomique

Tous les corps dans l'univers sont composés d'atomes infiniment petits (10^{-7} mm), par exemple dans une petite goutte d'eau d'un centième de gramme, il y a environ 30×10^{12} d'atomes d'Oxygène et 60×10^{12} d'atome d'Hydrogène.

L'atome est un assemblage de deux parties distinctes :

I.1.1 Noyau

Des dimensions très petites par rapport au reste de l'atome très dense car il contient la quasi-totalité de la masse est lui-même formé de protons et neutrons. Ceux-ci ont à peu près la même masse soit respectivement $1.6726 \cdot 10^{-27}$ Kg. Pour le proton est de $1.6750 \cdot 10^{-27}$ Kg. Par contre le proton porte une charge électrique positive $+e = 1.6022 \cdot 10^{-19}$ Coulomb alors que le neutron porte une charge globale nulle. Autour du noyau, le nuage électronique est composé essentiellement d'électrons.

I.1.2. Electron :

L'électron a une masse d'environ 1850 fois plus petite que celle du proton et que celle du neutron ($m_e = 9.1095 \cdot 10^{-31}$ Kg) et la charge électrique négative égale en valeur absolue et de signe opposé de la charge du proton ($-e = 1.6022 \cdot 10^{-19}$ C). C'est pourquoi e s'appelle : charge élémentaire.

Les électrons gravitent autour du noyau à des vitesses prodigieuses $7 \cdot 10^{15}$ révolutions par secondes.

Le neutron a une charge électrique globale nulle ce qui conduit à la relation simple.

$$\text{Nombre de protons} = \text{Nombre d'électrons} = Z$$

Ce nombre Z est le numéro atomique .Il correspond au nombre de protons situés dans le noyau et c'est lui confère son identité à tel ou tel type d'atome.

Le nombre global de proton et de neutron situé dans le noyau d'un atome particulier est son nombre de masse A . Le noyau d'un atome ainsi défini est appelé *nucléide* défini par un couple (A, Z) .

Paradoxe :

1cm^3 de noyaux pèserait 10^8 tonnes

I.1.3. Eléments

Tous les atomes, qui ont un même nombre atomique, ont le même nombre de neutrons, ils appartiennent au même « élément chimique »

On désigne les éléments par un symbole.

H= Hydrogène

O= Oxygène

C= Carbone

On décrit un élément sous cette forme :



X : Le symbole de l'élément.

Exemple :



(**26** protons, **30** neutrons, **26** électrons)

Il y a 90 éléments chimiques naturels dans l'univers connu, d'autres ont été créés artificiellement

I.1.4. Isotopes

Les isotopes sont des atomes qui ont le même nombre atomique mais un nombre différent de neutrons. Ils ont les mêmes propriétés chimiques et ils n'ont pas les mêmes propriétés physiques

Exemple

${}^1_1\text{H}$: Hydrogène

${}^2_1\text{H}$: Deutérium

${}^3_1\text{H}$: Tritium

Il existe 325 isotopes naturels et 1200 isotopes créés artificiellement

I.1.5 Molécules

Les atomes s'assemblent en molécules. C'est par leurs électrons qu'ils s'attachent entre eux pour former des molécules. Chaque type de molécule caractérise un corps pur. Tous les corps de l'univers sont des mélanges plus ou moins complexes de molécules.

I.2. Liaisons atomiques.

Pour que les structures cristallines existent, il faut également qu'il existe une force d'attraction entre les atomes. Il existe différentes forces d'attraction, fonction

de la structure électronique des atomes, conduisant chacune à un type de liaison. Les liaisons entre atomes assurent la cohésion du matériau et en particulier sa déformabilité, sa conductivité (thermique, électrique...), ses propriétés magnétiques, sa fragilité, sa densité etc.... [3].

Les forces qui lient les atomes peuvent être [4]:

- 1- Des liaisons fortes (quelque eV) à distance courte (0.05nm),
- 2- Des liaisons faibles (quelques 0.01 eV) à grande distance (0.5nm).

On distingue ci-dessous les liaisons selon la nature de l'interaction concernée.

I.2.1. Liaison forte:

I.2.1.1. Liaison ionique

Cette liaison a lieu entre les éléments électropositifs (métaux) et les éléments électronégatifs (non métaux). Elle concerne un atome qui possède un ou plusieurs électrons faiblement liés et qui s'associe à un second atome dont la couche extérieure est presque saturée. Par exemple, les métaux comme le potassium ou le sodium qui possède un seul électron de valence, se combinent immédiatement avec les halogènes tels que : le chlore et le fluor, qui ne présentent qu'un seul état inoccupé dans la dernière couche électronique. En effet, la molécule est formée grâce à une attraction électrostatique entre les deux ions et après transfert d'un électron de valence ou plus entre ces deux atomes (ionisation). Les liaisons ioniques sont responsables de la formation des molécules isolées et des cristaux.

Dans les cristaux ioniques, les ions forment un réseau, et dans chaque structure cristalline un ion qui a pour premiers voisins des ions de charges opposées ; où l'attraction électrique entre voisins est responsable de la cohésion du cristal. Parmi les solides ioniques nous citons : les halogénures d'alcalins, les oxydes comme l'alumine Al_2O_3 , la magnésie MgO et la zirconie ZrO_2 . Sachant que la liaison ionique est forte et non dirigée et l'énergie qu'il faut pour dissocier une molécule en ses atomes constitutifs (les liaisons intramoléculaires sont fortes) est beaucoup plus importante que celle qu'il faut pour dissocier un solide ou un liquide (les liaisons intermoléculaires sont faibles).

I.2.1.2. Liaison covalente

La liaison atomique covalente est aussi dite homopolaire, c'est-à-dire qu'elle ne met en jeu qu'un seul type d'atomes dans le cristal. Elle est caractéristique des

éléments chimiques dont la couche électronique externe est incomplète (il leur manque un à cinq électrons). Dans un cristal covalent, chaque atome va tenter de compléter à huit électrons sa couche externe, en regroupement autour de lui un nombre suffisant d'atomes pour atteindre ce but. La figure (I.1) montre le cas de la molécule d'hydrogène, où la liaison covalente est assurée par deux atomes mettant chacun en commun son électron de couche externe. Les deux électrons doivent avoir leur spin antiparallèle [3].

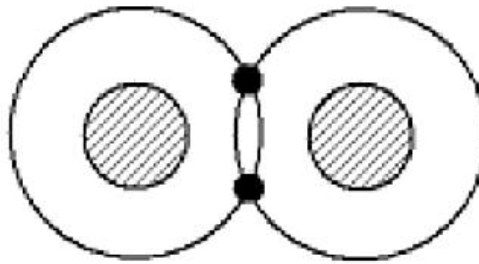


Figure (I.1) : Liaison covalente dans une molécule d'hydrogène H_2 [3]

La liaison covalente est une liaison forte, elle concerne des matériaux tels que : le diamant, la silice, le verre, le tungstène...

Les cristaux covalents ne possèdent pas d'électrons libres. Ils sont donc a priori de mauvais conducteurs de charges et de chaleur. Les caractéristiques essentielles des structures covalentes sont leur grande cohésion et de la nature directionnelle des liaisons mises en jeu. Ce procédé de recouvrement d'orbitales s'appelle hybridation. Le caractère directionnel de la liaison covalente est bien mis en évidence par le lien entre la structure électronique des atomes en jeu et la géométrie des cristaux obtenus [3].

I.2.1.3. Liaison métallique

Elle constitue la liaison principale des métaux et leurs alliages (mais pas unique), car les éléments métalliques s'ionisent facilement (1 à 3 électrons sur la couche externe, faiblement liés au noyau)^{[F. Moret, R. Baccino, P. Martel, L. Guetaz, Journal de physique IV, Vol6, (1996), [4]]}. La liaison se fait alors par la mise en commun d'un ou de plusieurs électrons dans un nuage délocalisé. (Figure I.2)

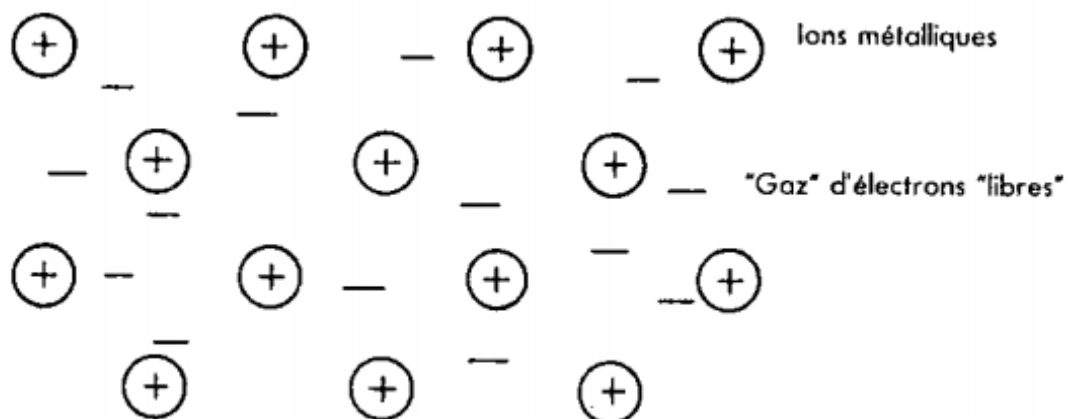


Figure I.2 : Exemple d'une liaison métallique.

La délocalisation de ces électrons se traduit par une diminution de l'énergie du système, qui est à la base de la stabilité des métaux. On représente souvent un métal comme étant formé d'ions positifs baignant dans un gaz d'électrons, ce gaz se déplace librement et lie les ions les uns aux autres, car l'attraction des électrons sur les ions l'emporte sur la répulsion des ions entre eux et des électrons entre eux.

La liaison métallique pure ne se rencontre que pour les métaux normaux, (Ex : alcalins, alcalino-terreux) où elle est assez faible, contrairement aux cas des métaux de transition, où les ions sont beaucoup plus rapprochés et l'interaction entre les sous-couches incomplètes crée une composante covalente, qui renforce la liaison parfois de manière considérable. En général, les liaisons d'atomes dans un solide ne sont jamais exclusivement d'un seul type. Par exemple, des matériaux comme les semi-conducteurs considérés comme covalents sont partiellement liés métalliquement. De même, les métaux de transition présentent un certain caractère covalent dans leurs liaisons. Toutefois, nous avons négligé ces aspects dans ce qui a précédé et nous avons tenu compte uniquement du caractère qui prédomine.

I.2.2. Liaisons faibles

En plus, de liaisons fortes citées précédemment, il existe des liaisons faibles qui mettent en jeu des énergies comprises entre 4 et 40 KJ mol⁻¹ et qui n'entraînent que des modifications minimales de la position des électrons. Les forces de liaisons faibles (secondaires) résultent essentiellement d'interactions électrostatiques entre les dipôles électriques.

Pour les cristaux constitués de molécules (espèces neutres électriquement), il est nécessaire de faire appel à des interactions intermoléculaires pour expliquer la cohésion ; nous distinguons parmi ces interactions les liaisons de Van der Waals et les liaisons hydrogène.

I.2.2.1. Liaison atomique ou de Van der Waals

Des forces intermoléculaires faibles apparaissent entre tous les atomes neutres à l'occasion d'interactions électrostatiques transitoires. Ces forces sont appelées les forces de Van der Waals. Elles n'apparaissent que lorsque les atomes sont très proches et elles proviennent de dipôles infinitésimaux produits dans les atomes par le mouvement des électrons autour des noyaux chargés positivement. En effet, ces forces représentent donc l'attraction électrostatique entre le noyau d'un atome et les électrons d'un autre atome.

Quand les atomes sont soumis à des forces de *Van der Waals*, ils se rapprochent et subissent une forte répulsion. Il est à noter que l'attraction est pratiquement nulle quand la distance interatomique dépasse la somme des distances d'empilement optimales, distance appelée : rayon de *Van der Waals*. Quand deux atomes sont distants d'une valeur qui correspond à la somme de leur rayon de *Van der Waals*, la force qui les attire, est alors maximale.

Les liaisons de *Van der Waals* (Figure I.3) sont caractérisées par une énergie de liaison faible par rapport à celles des liaisons d'hydrogène (environ 0.1 à 1 $kcal.mol^{-1}$).

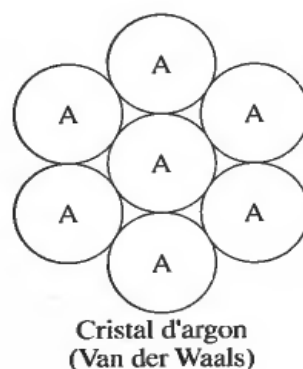


Figure I.3 : Cristal d'argon (Van der Waals)

I.2.2.2. Liaison hydrogène

La liaison hydrogène est une liaison chimique de faible intensité qui relie les atomes. On peut la décrire comme une interaction électrostatique, de type force de Van der Waals, entre des dipôles. En effet, les nuages électroniques qui entourent

l'atome peuvent se déformer, bouger par rapport au noyau. Lorsque le barycentre du nuage électronique (charges négatives) ne coïncide plus avec la position du noyau (charges positives), on a un dipôle [5].

L'atome d'hydrogène n'a qu'un électron $1s^1$. Il peut donc former une liaison covalente avec lui-même : la molécule H_2 . Cependant, dans certaines conditions, un atome d'hydrogène peut être attiré assez fortement par deux atomes, formant ainsi ce que l'on appelle : la liaison hydrogène. L'atome d'hydrogène cède son électron à un autre atome, et le proton forme une liaison ionique avec un nouvel atome. Ce type de liaison décrit dans la figure (I.4) [3].

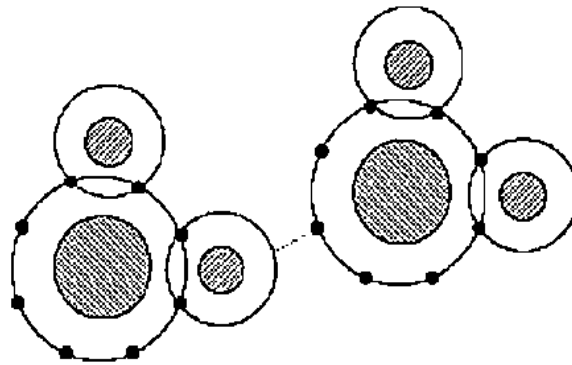


Figure I.4 : Liaison hydrogène dans la glace H_2O

I.3. Structure cristalline et réseaux de Bravais

I.3.1. Structure cristalline

Un solide parfaitement cristallisé qu'on appelle désormais un solide parfait, est formé par la répétition des blocs élémentaires identiques. Chaque bloc élémentaire contient un atome ou un groupe d'atomes. On peut écrire la structure d'un solide parfait par un « réseau » de points, appelés : « sites » ou « nœuds », dans l'espace. Chaque site du réseau représente un atome ou un groupe d'atomes. Dans l'espace de trois dimensions, le réseau est défini par 3 vecteurs de translation fondamentaux appelés vecteurs de base a_1, a_2, a_3 . Pour une translation quelconque à partir d'un point r on a :

$$r' = r + n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3 \quad (I.1)$$

Où n_1 , n_2 et n_3 sont des nombres entiers. On peut donc créer en principe un réseau infini à partir d'un point de l'espace choisi comme origine en utilisant (I.1) avec toutes les valeurs possibles de n_1 , n_2 et n_3 . Les vecteurs a_1, a_2 et a_3 sont appelés « primitifs » si pour deux sites arbitraires d'un réseau donné on peut trouver n_1, n_2 et n_3 qui satisfont à la relation (I.1).

Pour décrire la structure ou la symétrie d'un solide parfait, il faut choisir les axes d'un repère. Ces axes sont définis par les vecteurs unitaires e_1, e_2, e_3 . Ensuite, il faut identifier une maille élémentaire du réseau associé au solide donné. La maille élémentaire, appelée également cellule élémentaire ou cellule de base, est en général décrite par les vecteurs de base a_1, a_2, a_3 qui seront exprimés en fonction des vecteurs e_1, e_2, e_3 .

En général, pour un réseau donné, il peut y avoir plusieurs choix possibles de maille élémentaire. Souvent, il y a également plusieurs systèmes d'axes qu'on peut choisir.

On appelle maille primitive une maille élémentaire ayant un volume minimal, les vecteurs de base sont appelés vecteurs primitifs.

I.3.2. Réseaux de Bravais

On appelle réseau de Bravais un réseau dont tous les sites ont le même environnement. Les réseaux de Bravais sont décrits dans ce qui suit à l'aide de $(\alpha, \beta$ et $\gamma)$, les trois angles formés par a_2, a_3 , a_3, a_1 et a_1, a_2 respectivement (figure I.5)

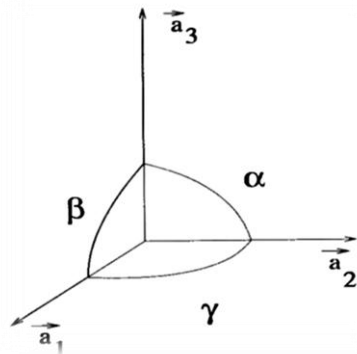


Figure (I.5) : Définition des angles

I.3.2.1. Réseaux tridimensionnels

Il y a 9 catégories dont certaines ont quelques variétés : au total on a 14 réseaux classés suivant les mailles conventionnelles qui ne sont pas dans tous les cas des mailles primitives (Figure I.5) : [6]

- 1) *Cubique simple* : $a_1 = a_2 = a_3 = a, \alpha = \beta = \gamma = \pi/2$.
- 2) *Cubique centré* : c'est un réseau cubique mais il y a un site supplémentaire au centre de chaque cube. Dans le repère cartésien e_1, e_2, e_3 défini par les trois axes du cube, la maille élémentaire est décrite par :

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{a}{2} e_1 + e_2 - e_3 \\ a_2 &= \frac{a}{2} -e_1 + e_2 + e_3 \\ a_3 &= \frac{a}{2} e_1 - e_2 + e_3 \end{aligned}$$

- 3) *Cubique à face centrées* : la maille conventionnelle est un cube avec un site supplémentaire au centre de chaque face du cube. la maille élémentaire est définie par

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{a}{2} e_1 + e_2 \\ a_2 &= \frac{a}{2} e_2 - e_3 \\ a_3 &= \frac{a}{2} e_3 + e_1 \end{aligned}$$

- 4) *Tétragonal* : $a_1 = a_2 \neq a_3, \alpha = \beta = \gamma = \pi/2$. Le réseau tétragonal peut être simple ou avec un site centré.
- 5) *Orthorhombique* : $a_1 \neq a_2 \neq a_3, \alpha = \beta = \gamma = \pi/2$. Il y a quatre variétés réseaux : orthorhombiques simple, centré, à bases centrées et à faces centrées.
- 6) *Monoclinique* : $a_1 \neq a_2 \neq a_3, \alpha = \gamma = \pi/2 \neq \beta$. Il y a deux variétés : simple et à bases centrées.
- 7) *Triclinique* : $a_1 \neq a_2 \neq a_3, \alpha \neq \gamma \neq \beta$.
- 8) *Trigonal* : $a_1 = a_2 = a_3 = a, \alpha = \beta < \pi/3$ et $\neq \frac{\pi}{2}$
- 9) *Réseaux triangulaires empilés* : $a_1 = a_2 \neq a_3 = a, \alpha = \beta = \pi/2$ et $\gamma = \frac{\pi}{3}$

Chapitre II

LES HYDRURES

II.1. Matériaux pour le stockage d'hydrogène.

II.2. Les différents types d'hydrure.

II.3. L'hydrure d'Aluminium

II.1 Propriétés générales de l'hydrogène

Découvert par Cavendish, l'hydrogène doit son nom au français Lavoisier. C'est un vecteur d'énergie qui présente de grands avantages. Son utilisation permettrait en effet de réduire les problèmes liés à l'environnement (effet de serre), à la dépendance vis à vis des carburants fossiles dont les réserves sont limitées. L'hydrogène est en outre le vecteur qui permettrait une utilisation optimale des énergies renouvelables.

L'hydrogène possède un haut pouvoir énergétique gravimétrique [6]. On peut en effet obtenir une énergie de 120 MJ par kg d'hydrogène brûlé. A titre de comparaison, le gaz naturel et l'essence ont des pouvoirs énergétiques gravimétriques de 50 MJ.kg⁻¹ et 44.5 MJ.kg⁻¹. L'hydrogène, avec une masse molaire de 2.016 g.mol⁻¹, est cependant le gaz le plus léger pouvoir énergétique volumétrique de 10.8 MJ.m⁻³ est par conséquent très faible par rapport à d'autres gaz comme le méthanol et le gaz naturel qui ont des pouvoirs énergétiques volumétriques de 16 MJ.m⁻³ et 39.77 MJ.m⁻³. Ainsi, l'énergie contenue dans 1m³ d'hydrogène est équivalente à celle contenu dans 0.34 litres d'essence, alors que 1kg d'hydrogène possède 2.7 fois plus d'énergie que 1kg d'essence [6] (voir Tableau II.1)

Depuis quelques décennies, la problématique du stockage d'hydrogène est un frein à son utilisation dans des applications mobiles. Cette problématique est en outre complètement ouverte puisque chacune des nombreuses technologies susceptibles d'être utilisées pour stocker de l'hydrogène présente des caractéristiques fortes qui la rendent optimale pour certaines situations et des faiblesses qui excluent son utilisation dans d'autres situations.

Tableau II.1 : Propriétés thermo-physiques de différents carburants. [6]

Propriétés carburant	Pouvoir calorifique		Température d'auto inflammation [°C]	Diffusivité dans l'air [cm ² .s ⁻¹]	Limite de domaine d'inflammabilité dans l'air [%vol]
	Massique [kWh.kg ⁻¹].	Volumétrique [kWh. Nm ⁻³]			
Hydrogène(H ₂)	33.33	2.99	585	0.61	4-75
Méthane(CH ₄)	13.90	9.96	540	0.16	5.3-15
Essence(C ₈ H ₁₇)	44.5	8760	2288501	0.05	1-7.6

II.1. Matériaux pour le stockage d'hydrogène

II.1.1. Les hydrures métalliques

Certains éléments métalliques, dits de type A (terres rares ou éléments de transition de début de période) possèdent une forte affinité avec l'hydrogène. Ceux-ci forment alors un hydrure thermodynamiquement stable à pression et à température ambiante. Leur décomposition n'est possible qu'à haute température. Mais les éléments de transition de fin de période, dits de type B possèdent une faible affinité avec l'hydrogène. L'hydrure formé est thermodynamiquement instable et ne peut se former qu'à haute pression.

La Figure II.1 présente les différents types d'éléments A et B qui forment dans un cas des hydrures stables comme MgH_2 et dans l'autre cas, des hydrures instables par exemple $NiH_{0,8}$. Le classement de ces éléments est fait à partir des enthalpies de formation de l'hydrure (ΔH_f).

Si $\Delta H_f < 0$, l'hydrure est stable (éléments de type A) et si $\Delta H_f > 0$, l'hydrure est instable (éléments de type B).

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	-----	VIII	-----	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	We
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr															

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Atomes type A

Atomes type B

Figure II.1 : Tableau périodique des éléments, en rouge sont représentés les éléments formant des hydrures stables et en bleu les éléments formant des hydrures instables.

Plusieurs métaux purs ou alliages sont capables d'absorber de l'hydrogène en leur sein. Le composé métallique agit un peu comme une éponge à hydrogène. Dans les hydrures métalliques (Figure II.2) l'hydrogène est stocké sous forme atomique (H) et non plus moléculaire (H₂) comme dans le cas des réservoirs. L'absorption d'hydrogène peut être effectuée par l'intermédiaire du gaz dihydrogène (H₂) dissocié en deux atomes d'hydrogène (H) à une température et pression données et caractéristiques du matériau absorbant. L'absorption d'hydrogène peut aussi être effectuée à température et à pression ambiantes par voie électrochimique et plus précisément par électrolyse de l'eau. Un hydrure métallique est un composé intermétallique solide formé par action directe de l'hydrogène gazeux sur un métal ou un composé métallique M suivant la réaction réversible :

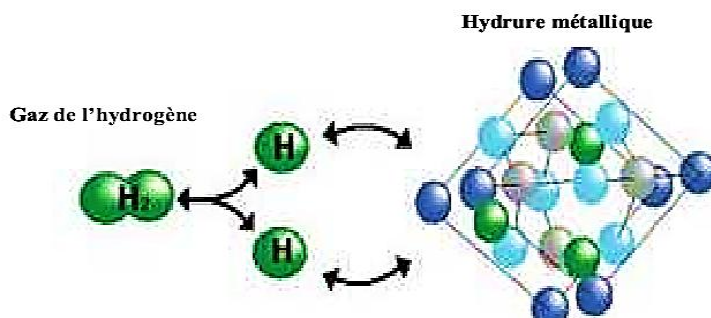


Figure II.2 : Schéma de structure d'un hydrure simple montrant les positions des atomes métalliques alcalins, de métaux de transition et des atomes d'hydrogènes stockés.

Phase d'Absorption de l'Hydrogène : Chaleur libérée (Exothermique) Phase de Désorption de l'Hydrogène : Chaleur doit être fournie au système (Endothermique)[7].

II.1.2. Les hydrures d'aluminium complexes (alanates)

On passe ensuite aux hydrures d'aluminium complexes (alanates). Les composés classiques avec des alcalins comme NaAlH₄ ont des cinétiques d'absorption et de décomposition trop lentes ou des températures d'utilisation trop élevées pour les applications envisagées ce qui conduit à ajouter des catalyseurs et des dopants.

II.1.3. Les borohydrures

Sont des composés complexes et instables ; les températures de relâchement de l'hydrogène sont élevées. En fait, le stockage dans ces composés n'est pas réversible simplement et ils doivent être régénérés en atelier.

II.1.4. Les amidures et imidures métalliques

Sont de type métal-N-H : les métaux cités sont le lithium et le magnésium ; ils ont une bonne capacité de stockage jusqu'à 5.6 % en poids mais demandent des températures de déstockage assez élevées ($>200^{\circ}\text{C}$). Des progrès sont espérés grâce à des catalyseurs.

II.1.5. La "physisorption" dans des nanostructures à grande surface spécifique

En ce qui concerne la " *physisorption* " dans les matériaux poreux, les nanostructures de carbone comprennent les charbons actifs, les fibres de carbone (Figure II.3), les nanotubes de toutes sortes ; ces produits ont de grandes surfaces spécifiques mais finalement des capacités de stockage pratiques assez réduites même à la température de l'azote liquide; les zéolithes ne font pas mieux et les matériaux réticulaires organométalliques sont encore en cours d'études pour atteindre des valeurs différentes[8].

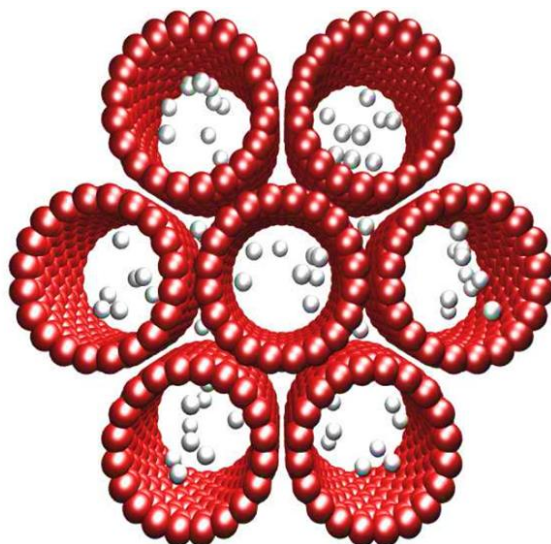


Figure II.3 : Stockage de l'hydrogène dans les nanostructures de carbone (corde de nanotubes de carbone).

II.1.6. Le stockage électrochimique

Enfin le stockage électrochimique dans du carbone microporeux permettrait une avancée notable en combinant absorption physique et chimique : en fait on est là très voisin des batteries, avec la charge et la décharge.

II.1.7. Familles d'intermétalliques et leurs hydrures

Les composés intermétalliques obtenus en combinant les deux types d'éléments A et B peuvent former des hydrures de stabilité intermédiaire à pression et à température ambiante. Les caractéristiques des composés intermétalliques AB_n vont dépendre de la nature des Libowitz et autres. Découvrirent le premier hydrure d'intermétallique en 1958 [7]. A l'époque, les hydrures métalliques étaient développés pour servir comme ralentisseurs de petits réacteurs nucléaires. L'intérêt de cette trouvaille n'est apparu que dans les années 1970 avec la découverte fortuite de l'hydrure $LaNi_5 H_{6,7}$ par les chercheurs de Philips, alors qu'ils tentaient de modifier les propriétés magnétiques de composés de Haucke en y insérant de l'hydrogène. Ce sont principalement ces mêmes chercheurs qui ont proposé toute la potentialité technologique de ces matériaux : stockage de l'hydrogène, machines thermiques, applications électrochimiques. Aujourd'hui, la recherche dans le domaine des hydrures d'intermétalliques 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. La compréhension des différents mécanismes associés aux transformations de phases est en revanche beaucoup moins avancée.

Les principales familles d'intermétalliques hydrurés 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 T. Afin d'identifier les matériaux potentiels pour le stockage de l'hydrogène, différentes classes d'hydrures ont été étudiées intensivement :

- **La famille AT** : 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 le trihydrure, il y a 1,5 atomes H pour chaque atome métallique par unité formulaire (u.f.). Des calculs théoriques au sein de la DFT ont récemment démontré la possibilité de passage par un dihydrure intermédiaire métastable lors de la désorption.

- **La famille AT_2** : ces intermétalliques, couramment appelés : phases de Laves, cristallisent dans trois structures possibles : cubique à faces centrées (C15) et hexagonale (C14) qui sont majoritaires et dihexagonales (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.
- **La famille AT_5** : 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 unité formulaire (u.f.) dans sa maille, i.e. un H par atome métallique [9]. 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.

II.2. Les différents types d'hydrures.

Le premier hydrure métallique a été découvert en 1866 par *Thomas Graham* qui s'est aperçu qu'un réservoir à dihydrogène en palladium, étanche à température ambiante, voyait la pression de gaz diminuer lorsqu'il était chauffé [10], par formation d'un hydrure de palladium.

Depuis, de très nombreux métaux et composés intermétalliques pouvant absorber l'hydrogène ont été mis en évidence [11]

Le terme hydrure est utilisé car, l'hydrogène a une électronégativité (au sens de Pauling) supérieure à celle des métaux dans lesquels il s'insère. Il a donc tendance à attirer les électrons du métal et à prendre une charge apparente négative. Selon la

différence d'électronégativité, la liaison métal-hydrogène est plus ou moins forte. (Figure II.4)



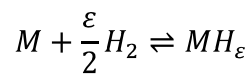
Figure II.4 : Schéma du principe de stockage de l'hydrogène dans un matériau hydrure.

Leibowitz et Gibbs [7 ; 12] ont classé les hydrures en trois grandes familles en fonction de la force de cette liaison :

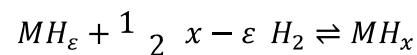
- i*) Hydrures ioniques où la différence d'électronégativité est très importante. Les hydrures des éléments alcalins ou alcalino-terreux forment cette famille.
- ii*) Hydrures métalliques pour les éléments des groupes 3 à 10 ainsi que pour les lanthanides et les actinides.
- iii*) Hydrures covalents pour les éléments des groupes 11 à 14 pour lesquels la différence d'électronégativité est faible.

La formation d'un hydrure se déroule en trois étapes, selon le schéma généralement admis :

- Formation d'une solution solide (notée phase α) suivant la réaction :



- Diffusion des atomes d'hydrogène à l'intérieur du réseau cristallin jusqu'à saturation et formation de la phase hydrure (notée β), suivant la réaction :



- Dissolution de l'hydrogène dans la phase β .

Un hydrure ne peut pas se former que si certaines règles sont respectées. De nombreux auteurs ont tenté de déterminer pourquoi certains intermétalliques absorbent l'hydrogène et d'autres non, pourquoi certains hydrures sont stables et quels facteurs influencent la stœchiométrie. Les hypothèses émises sur le nombre de coordinations a modification de la structure de bande [13], la compressibilité [14],

l'énergie libre des sites cristallographiques [19] ou l'enthalpie de formation des hydrures [15, 16] s'accordent en général sur un composé ou une famille mais ne sont pas généralisables à tous les hydrures. Les travaux de *Shoemaker et al.* (Sur les phases de Laves) [17] et de *Westlake* (notamment sur les hydrures dérivant de $LaNi_5$) [18 ; 17] ont permis de déterminer des règles, basées sur des considérations géométriques, pour la formation des hydrures:

- Pour des raisons électrostatiques, la distance minimale entre deux atomes d'hydrogène insérés doit être de $2,1 \text{ \AA}$.
- Le site qui accueille l'hydrogène (en général de symétrie tétraédrique, mais aussi octaédrique voire triangulaire dans le cas des terres rares) doit avoir un rayon sphérique minimal de $0,4 \text{ \AA}$.
- Deux tétraèdres présentant une face commune ne peuvent accueillir un ion hydrure simultanément.
- Lorsque plus d'un site satisfait à la condition de taille, l'occupation se fera dans celui donnant l'empilement d'hydrogène le plus compact, tout en respectant la règle de distance minimale.
- Les sites les plus gros seront occupés en priorité sauf s'ils contreviennent à une des règles précédentes (remarque : des sites trop volumineux ne permettront pas la formation d'hydrures stables).
- Des sites de faible priorité au regard des règles précédentes pourront être occupés s'ils jouent un rôle important dans les mécanismes de diffusion.

Il faut toutefois noter que depuis l'énoncé de ces règles au début des années 1980, de nombreuses études par diffraction neutronique sur des *deutérures* ont été menées et quelques exceptions à ces règles ont été relevées. Par exemple, *Vajeeston et al.* [18] ont signalé des distances entre atomes d'hydrogène $d_{\text{H-H}}$ comprises entre $1,635 \text{ \AA}$ et $1,562 \text{ \AA}$ dans les hydrures $RENiH_{1,333}$ ($RE = La, Ce, Nd$)

II.3. Hydrure d'aluminium (Alane)

Généralement l'hydrure d'aluminium noté AlH_3 [20], est un puissant générateur d'hydrures donc un fort réducteur utilisé en chimie organique sans couleurs. Il a plusieurs phases qui sont configurées dans la Figure II.5

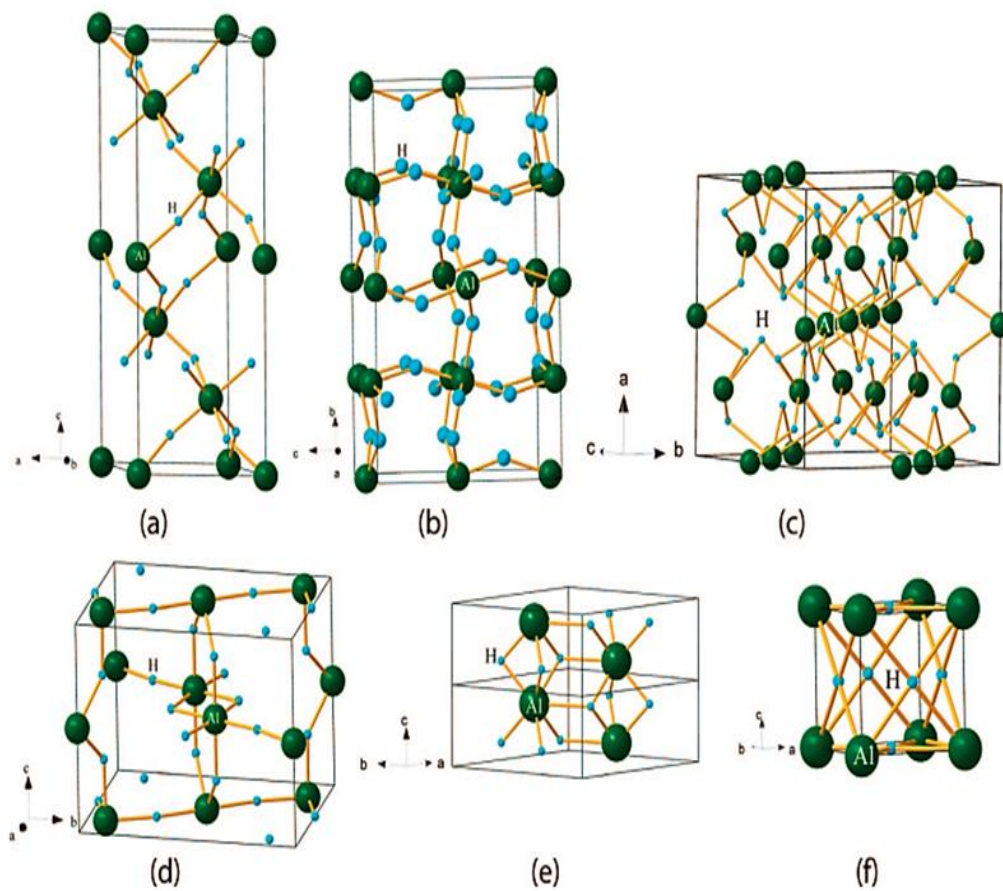


Figure II.5 : Structures cristallines de AlH_3 en : a α , b α' , c β , d γ , e $hp1$, f $hp2$.

Dans le tableau II.2 donnons les différentes propriétés structurales de ces phases et parmi les phases suivantes les littératures et les expériences montrer que la phase $\alpha - AlH_3$ est le plus stable avec leur structure hexagonale.

Tableau II.2 : Paramètres structuraux expérimentaux, énergie de gap E_g (eV) pour les phases de AlH_3 [20]

Phase	Groupe d'espace	N°	Paramètre de maille (Å)	Position de Wyckoff	E_g (eV)	Etats
α	$R3c$	167	$a = b = 4,449$ $c = 11,8037$	$Al\ 6b : 0, 0, 0$ [21] $H\ 18e : 0,628, 0,1/4$	2.34	Non métal
α'	$Cmcm$	63	$a=6,470$ $b=11,139$ $c=6,562$	$Al\ 4b\ 0, 1/2, 0$ [22] $Al\ 8d : 1/4, 1/4, 0$ $H\ 8f : 0, 0,197, 0,451$ $H\ 16h : 0,312, 0,100,0,047$ $H\ 4c : 0, 0,465, 1/4$ $H\ 8g : 0,298,0,277, 1/4$	4.1	
β	$Fd3m$	227	$a=9,065$	$Al\ 16d : 1/2,0, 0$ [23] $H\ 48f : 0,4301,1/8,1/8$	3.22	
γ	$Pnmm$	58	$a=5,4560$ $b=7,4038$ $c=5,8005$	$Al\ 2b : 0, 0,1/2$ [24] $Al\ 4g : 0,7875, 0,0849, 0$ $H\ 2d : 0,1/2,1/2$ $H\ 4g : 0,626,0,278, 0$ $H\ 4g : 0,094,0,130,0$ $H\ 8h : 0,762,0,078, 0,309$	3.24	
$hp1$	$P63/m$	176	$a=5,3845$ $c=2,4840$	$Al\ 2d : 2/3,1/3,1/4$ $H\ 6h : 0,5909, 0,6986, 1/4$	1.99	SC(*)
$hp2$	$Pm3n$	223	$a=3,0768$	$Al\ 1a : 0, 0,0$ [24]	X	métal

(*)Semi-conducteur

Chapitre III

THEORIE ET MODELISATION

- III.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité
- III.2. Méthode du pseudopotentiel.
- III.3. Code ABINIT
- III.4. Modèle quasi- harmonique de Debye
- III.5. Chaleur spécifique
- III.6. Enthalpie libre G

Les origines de la théorie remontent aux travaux de Thomas et Fermi [25 - 26]; qui introduisirent des considérations statistiques pour approximer la distribution des électrons dans un atome. Les hypothèses émises par *Thomas*(1927) [25] sont les suivantes : les électrons sont distribués uniformément dans l'espace mais de manière à ce qu'il n'y en ait pas plus de deux dans chaque volume et il y a, de plus, un champ de potentiel effectif qui est lui-même déterminé par la charge nucléaire et la distribution des électrons. L'expression du modèle de *Thomas – Fermi* fait intervenir la densité électronique et s'obtient à partir de ces hypothèses. Mais, l'équation de Schrödinger ayant déjà été proposée (1926), la méthode de Hartree apparaît peu après [27] et va dominer la chimie quantique. Néanmoins, l'extension de la théorie de *Hartree par Fock*[28] en incluant l'échange, a son parallèle dans le modèle de *Thomas-Fermi* lorsque Dirac montre comment y incorporer l'échange [29] Beaucoup plus tard, en 1951, *Slater*[30] montre comment un résultat similaire, mais non identique à celui de Dirac, correspond à une simplification de la méthode de *Hartree-Fock*.

C'est la publication d'un article par *Hohenberg et Kohn* en 1964 [31] qui constitue les fondements de la théorie DFT(*Density Functional Theory*) et qui montre que pour l'état fondamental électronique d'un système, le modèle de *Thomas – Fermi* peut être vu comme une approximation d'une théorie exacte: **la théorie de la fonctionnelle de la densité.**

III.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Comment résoudre le problème à N corps ? Autrement dit, comment obtenir à partir de l'équation de Schrödinger l'état fondamental du système, sachant qu'à partir de trois corps en interaction, il est impossible de répondre à cette question exactement sans faire une série d'approximations. C'est, en substance, ce pourquoi la théorie de la fonctionnelle de la densité a été développée.

III.1.1. Problème à N corps

L'approche conventionnelle utilise la fonction d'onde Ψ comme quantité centrale pour résoudre l'équation de Schrödinger car elle contient toute l'information sur le système.

Cependant Ψ possède une formulation trop complexe qui ne peut pas être évaluée, dépendant de $4N$ variables où N est le nombre d'électrons.

Par exemple, prenons l'atome d'oxygène qui possède $Z=8$ électrons. Sa fonction d'onde $\Psi(X_1, X_2, \dots, X_8)$ contient donc $4 \times 8 = 32$ variables. Pour stocker cette fonction d'onde sur un tableau de 10 valeurs par coordonnées des 8 électrons, il faut donc, si l'on admet que chaque valeur est stockée sur 1 octet :

$10^{1 \times 4 \times 8} = 10^{32}$ Octets soit 10^{20} Tira Octets ! En postulant un moyen de stockage futuriste ayant un débit de 1 To/s, il faudra tout de même 3 169 milliards d'années pour écrire la fonction d'onde (sachant que l'univers est vieux d'environ 13,7 milliards d'années) ! [32]

Certes, cette façon de voir les choses est peu réaliste, ce nombre pouvant être grandement réduit en introduisant des symétries ou des simplifications mathématiques, mais il n'en demeure pas moins qu'il existe une barrière, qualifiée de « mur exponentiel » par W. Kohn. Elle nous interdit matériellement de résoudre l'équation de Schrödinger par une méthode purement analytique de calcul de la fonction d'onde multiélectronique pour des systèmes ayant plus de quelques électrons.

Les solides sont constitués par une association des particules élémentaires : Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

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

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. 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).

$$H_{\text{tot}} = T_e + T_N + V_{ee} + V_{Ne} + V_{NN} \quad (\text{III.2})$$

T_e : Energie cinétique des électrons

T_N : Energie cinétique des noyaux

V_{ee} : Energie potentielle de répulsion entre les électrons

V_{Ne} : Energie potentielle d'attraction noyaux-électrons

V_{NN} : Energie potentielle d'interaction entre les noyaux

Plus précisément si le système est composé de N électrons et M noyaux, l'Hamiltonien s'écrit sous la formule :

$$H_{tot} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_e} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{R_i}^2}{M_i} + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_i - r_j} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i}{R_i - r_j} - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{R_i - R_j} \quad (III.3)$$

Où :

M_i est la masse des noyaux aux positions R_i

m_i la masse des électrons aux positions r_i

e et la charge de l'électron. Z_i, Z_j sont les nombres atomiques des noyaux (i) et (j) respectivement.

La solution de l'équation (III.2) avec H_{tot} conduit à la résolution d'un problème à N corps.

Toutes les méthodes vues précédemment décrivent un système à n électrons en recherchant une approximation de la fonction d'onde exacte qui contient toutes les informations accessibles du système. Toutefois, ces calculs sont très coûteux en temps et en mémoire CPU, notamment lorsqu'on souhaite étudier des systèmes relativement grands, par exemple les agrégats. Par conséquent, il est légitime d'essayer de développer des théories moins coûteuses même au risque de perdre une partie de l'information. La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (*Density functional theory*) a pour objet de décrire un système en considérant la densité $\rho(r)$ comme variable de base. Ainsi, le problème à N électrons est étudié dans l'espace de $\rho(r)$ qui est de dimension 3 au lieu de l'espace de dimension $3N$ de la fonction d'onde Ψ

Historiquement, les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent *L. H. Thomas* [25] et *E. Fermi* [26] en 1927. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée en supposant la densité électronique homogène. Ce modèle, même amélioré par *P. A. Dirac* [29] avec un terme d'échange, ne permet pas de rendre compte de la stabilité des molécules vis à vis des dissociations. Un peu plus tard, *J. C. Slater* [30] proposa un modèle basé sur l'étude d'un gaz uniforme améliorée avec un potentiel local. Cette méthode, appelée *Hartree-Fock-Slater* ou X_α fut essentiellement utilisée en physique du solide. Mais la DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de *Hohenberg et Kohn* en 1964[31] qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité.

III.1.2. Principe de la théorie

La densité électronique d'un système à n électrons associée à une fonction d'onde $\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n)$ est donnée par l'expression suivante :

$$\rho(r) = \int |\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n)|^2 dr_1 \dots dr_n \quad (\text{III.16})$$

Où ρ est normée à n . La DFT repose sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn[31] initialement démontrés pour un état fondamental non dégénéré. Le premier établit l'existence d'une fonctionnelle de la densité ρ et le deuxième énonce un principe variationnel par rapport à ρ .

i) Théorème 1

Les propriétés de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel externe (par exemple le champ créé par les noyaux ou encore un champ appliqué, etc.) ne dépendent que de la densité électronique totale en chaque point $\rho(r)$. En d'autres termes, il existe une fonctionnelle universelle de la densité (indépendante de $V_{ext}(r)$). $E[\rho]$ telle que, l'énergie du système puisse s'écrire sous la forme suivante :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr \quad (\text{III.17})$$

ii) Théorème 2

L'énergie de l'état fondamental est le minimum de la fonctionnelle $E[\rho]$:

$$E[\rho(r)] = \min E[\rho(r)] \quad (\text{III.18})$$

Notons que ces théorèmes ne sont valables que pour l'état fondamental et si celui-ci est non dégénéré. En effet, ils ne s'appliquent que pour les densités qui peuvent être associées, par la relation (III.16) à des fonctions d'onde qui sont elles-mêmes l'état fondamental non dégénéré d'un Hamiltonien avec un potentiel externe $V_{ext}(r)$. Ce problème, connu sous le nom de $V_{ext}(r)$ représentabilité[33] limite l'utilisation de la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn. M.Levy [34] puis Lieb[35] ont étendu la validité de ces théorèmes aux états dégénérés et aux densités n -représentables (densités qui peuvent être associées à une fonction d'onde à n particules).

Malheureusement, la définition de leur fonctionnelle est purement formelle et n'est pas applicable aux calculs, de sorte qu'on travaille toujours dans le formalisme de Hohenberg et Kohn. Dans les équations moléculaires qui nous intéressent, et sans tenir compte du spin, la fonctionnelle énergie s'écrit sous la forme suivante :

$$E \rho = T \rho + V_{ee} \rho + \int \rho(r) V_{ext} r dr \quad (\text{III.19})$$

où le potentiel externe $V_{ext} r$ est le potentiel créé par les noyaux, $T \rho$ est la fonctionnelle d'énergie cinétique et $V_{ee} \rho$ la fonctionnelle d'énergie d'interaction électronique. Les théorèmes de *Hohenberg et Kohn* [31] démontrent l'existence de la fonctionnelle $E \rho$ mais n'en donnent pas une expression analytique. En pratique on travaille avec des fonctionnelles approchées.

La fonctionnelle $E \rho$ est souvent écrite sous une forme qui fait intervenir la contribution Cinétique T_0 d'un système d'électrons sans interaction et la contribution coulombienne d'un système classique :

$$E \rho = T_0 \rho + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{r-r'} dr dr' + \int \rho r V_{ext} r dr + E_{xc} \rho \quad (\text{III.20})$$

La fonctionnelle $E_{xc} \rho$ est appelée fonctionnelle d'échange-corrélation. Elle contient les effets d'échange et de corrélation, mais aussi les contributions cinétiques et coulombiennes liées à l'interaction entre les électrons.

$$E_{xc} \rho = T \rho - T_0 \rho + V \rho - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{r-r'} dr dr' \quad (\text{III.21})$$

Le principe variationnel s'exprime, avec le multiplicateur de Lagrange μ pour imposer la conservation du nombre de particules, sous la forme suivante :

$$\frac{\delta E \rho}{\delta \rho} = \frac{\delta T_0 \rho}{\delta \rho} + V_{ext} r + \int \frac{\rho r'}{r-r'} dr' + \frac{\delta E_{xc} \rho}{\delta \rho} = \mu \quad (\text{III.22})$$

Cette équation est généralement résolue avec la méthode de *W. Kohn* et *L. J. Sham* [36] qui consiste à mettre en parallèle l'équation (III.22) avec l'équation régissant un système d'électrons sans interaction dans un potentiel externe $V_{ext}^* r$

$$\frac{\delta E \rho}{\delta \rho} = \frac{\delta T_0 \rho}{\delta \rho} + V_{ext}^* r = \mu \quad (\text{III.23})$$

Ces deux équations sont équivalentes en posant :

$$V_{ext}^* r = V_{ext} r + \int \frac{\rho r'}{r-r'} dr' + \frac{\delta E_{xc} \rho}{\delta \rho} = \mu \quad (\text{III.24})$$

Or la solution de (III.23) est connue. Elle correspond à la densité calculée avec les orbitales régies par l'équation suivante :

$$-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{ext}^* \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (\text{III.25})$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n \phi_i(r)^2 \quad (\text{III.26})$$

Ainsi, l'équation (III.23) est résolue en considérant un système fictif d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif à une particule V_{ext}^* . On obtient de cette manière des équations auto cohérentes semblables aux équations Hartree-Fock où la densité du système est obtenue par la recherche d'un déterminant de Slater construit avec les orbitales $\phi_i(r)$. La fonction d'onde ainsi obtenue ne peut pas être assimilée à la fonction d'onde réelle : les $\phi_i(r)$ et les ϵ_i ne sont en principe qu'un support pour déterminer la densité $\rho(r)$ [35]. Les formules données ci-dessus sans tenir compte du spin sont généralisables aux cas spin polarisés. On considère alors deux systèmes fictifs, un pour chaque valeur de spin $\sigma = \alpha, \beta$ avec des densités ρ_α et ρ_β . L'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle des deux densités ρ_α et ρ_β : $E_{xc} = E_{xc}(\rho_\alpha, \rho_\beta)$ et l'équation de *Kohn-Sham* (III.25) est remplacée par deux équations, l'une avec un potentiel $V_{ext\alpha}^*$ l'autre avec un potentiel $V_{ext\beta}^*$.

III.1.3 Conditions sur la fonctionnelle d'échange-corrélation

La principale difficulté de la *DFT* réside dans la détermination de la fonctionnelle échange corrélation $E_{xc}(\rho)$ équation (III.21) dont l'expression analytique exacte n'est pas connue. On cherche donc des approximations qui permettent de décrire convenablement les propriétés étudiées. Pour ce faire, on utilise, outre "le sens physique", un certain nombre de propriétés que doit satisfaire la fonctionnelle E_{xc} . Nous ne donnerons pas une description détaillée de ces relations mathématiques, mais disons simplement qu'elles peuvent être regroupées en plusieurs catégories [37]

- **Les conditions de signes** : les énergies d'échange et de corrélation doivent toujours être négatives.
- **les relations d'échelle** : les fonctionnelles doivent conserver l'énergie dans un changement d'unité de longueur.
- **les comportements asymptotiques** : lorsque la distance entre l'électron et le noyau tend vers l'infini, l'énergie d'échange et de corrélation doit respecter certains comportements. Il en est de même aux courtes distances.

- **les règles de somme** : la fonctionnelle $E_{xc} \rho$ peut s'exprimer de façon exacte comme

$$E_{xc} \rho = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \frac{\rho_{\sigma}(r)}{r-r'} h_{xc}^{\sigma\sigma'}(r,r') \quad (III.27)$$

Où $h_{xc}^{\sigma\sigma'}(r,r')$ est la fonction de trou d'échange-corrélation. Cette quantité est très utile dans la recherche de fonctionnelle approchée. Elle représente le changement dans la probabilité de trouver un électron de spin σ' en r' si un électron de spin σ en r entre la situation sans échange et non corrélée, et la situation incluant l'échange et la corrélation.

On peut montrer que $h_{xc}^{\sigma\sigma'}(r,r')$ doit satisfaire des relations de conservation de charge en tenant compte des répulsions de Fermi et de Coulomb. Ces relations sont appelées les règles de somme. Nous ne détaillerons pas les propriétés de $h_{xc}^{\sigma\sigma'}(r,r')$ ci, pour plus de précisions on peut consulter par exemple les références [31.49]

- **La limite de densité homogène** : lorsque la densité est homogène on doit retrouver la fonctionnelle LDA (définie dans le paragraphe suivant)

III.1.4. Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation

Différents types d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation

A. L'Approximation de la Densité locale (LDA)

Pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{xc} \rho(r)$, Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [36] qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E_{xc} \rho(r) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(r)) dr^3 \quad (III.28)$$

Où $\varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(r))$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme de densité ρ que l'on connaît sa forme.

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}(\rho(r))}{\partial \rho(r)} = \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(r)) + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(r))}{\partial \rho(r)} \quad (III.29)$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA : *Local Spin Density Approximation*) où l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc} \rho(r)$.

E_{xc} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA} \rho \downarrow, \rho \uparrow = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho \downarrow, \rho \uparrow) dr^3 \quad (\text{III.30})$$

B. L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Malgré la simplicité de la *LDA*, elle a donné des résultats fiables dans plusieurs cas, mais il y avait des cas où elle était en contradiction avec l'expérience. Pour cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé *GGA* ou l'énergie E_{xc} est en fonction de la densité d'électron et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla \rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho, \nabla \rho) dr^3 \quad (\text{III.31})$$

La GGA est donnée par différentes para-métrisations, parmi elles celles de Perdew et ses collaborateurs [38, 39]

C. L'auto-cohérence dans les calculs

Pour simplifier les calculs, En résolvant les équations de Kohn et Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brouillon. Ces solutions s'obtiendront d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Fig.III.1. On commence par une densité d'essai ρ_{in} pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcule la matrice de *Kohn Sham* [36] et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales de Kohn-Sham, à cette étape, en calculant la nouvelle densité ρ_{out} . Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la première étape, et en mélangeant les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{III.32})$$

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

α : Un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après

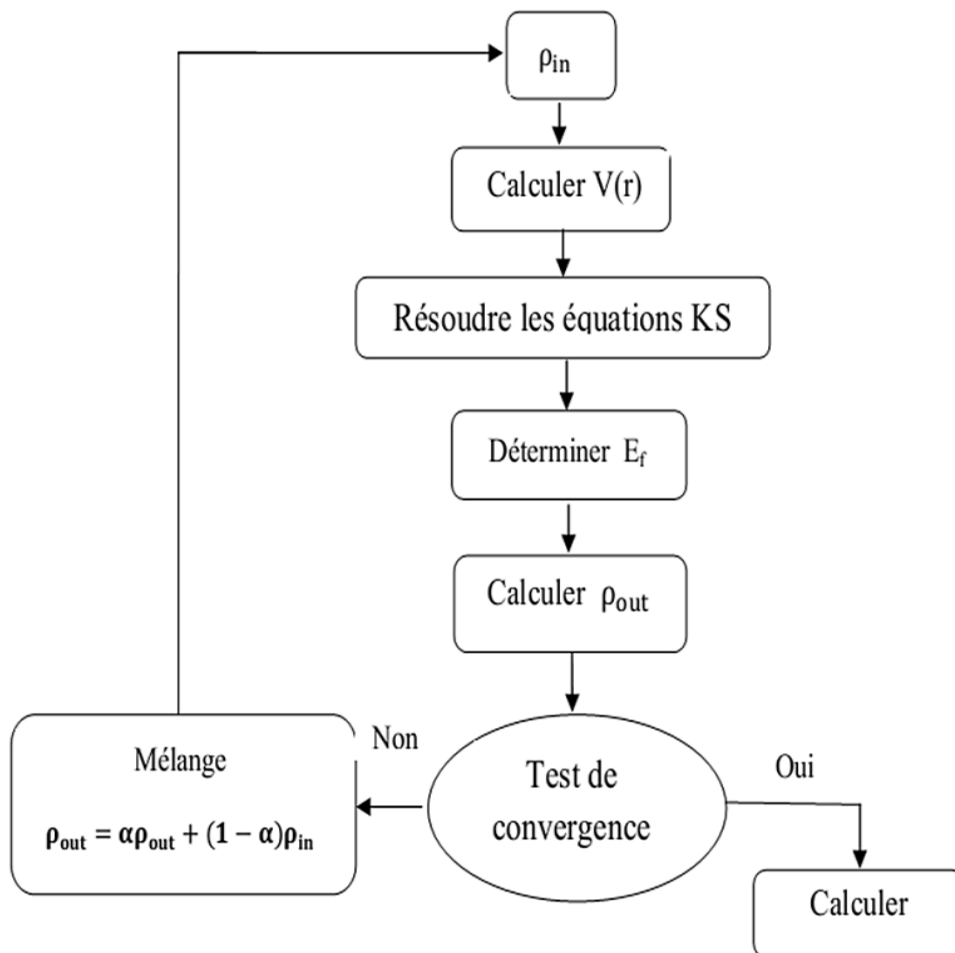


Fig.III.1 : Organigramme de la théorie de la fonctionnelle de densité

III.2. La méthode des pseudopotentiels.

La méthode des pseudopotentiels [38,39] est utilisée dans la quasi-totalité des calculs de structures électroniques en phase condensée. L'idée sous-jacente est de remplacer les électrons de cœur des atomes, qui ne jouent presque aucun rôle dans les propriétés chimiques du matériau, par un potentiel effectif appelé pseudo potentiel.

III.2.1. Qu'est-ce qu'un pseudopotentiel ?

Comme nous l'avons dit précédemment, le but est de réduire au maximum le nombre de variables à prendre en compte lors de la résolution du problème. Nous avons déjà retiré avec l'approximation de Born-Oppenheimer toutes les variables liées aux noyaux des atomes. Il reste encore à traiter le nombre important d'électrons.

Une façon possible de simplifier le problème, en particulier quand on veut utiliser une base d'ondes planes, ce qui permet d'exploiter au mieux la symétrie translationnelle du cristal, est alors de considérer deux groupes d'électrons : les électrons de cœur, chimiquement inertes, et les électrons de valence, qui sont eux les acteurs principaux des réactions chimiques. De cette séparation, on établit le modèle

suivant : les électrons de cœur et le noyau forment un potentiel effectif agissant sur les électrons de valence : le pseudopotentiel. Il comprend toutes les interactions existantes entre le noyau et les électrons de valence, ainsi qu'entre les électrons de cœur et les électrons de valence. Cette approximation permet de réduire grandement le nombre d'équations à résoudre, étant donné qu'on « réduit » le nombre d'électrons dans notre système. Cela permet aussi (et surtout) de s'affranchir des résultats les plus localisés, qui nécessitent le plus grand nombre d'ondes planes. Cette solution a été pour la première fois imaginée par Fermi en 1934, et Hellmann proposa en 1935 un pseudopotentiel pour le potassium de la forme [40] [41] :

$$\omega r = -\frac{1}{r} + \frac{2.74}{r} e^{-1.16r} \quad (\text{III.33})$$

Malgré tout, les pseudopotentiels ne seront réellement utilisés qu'à partir des années 50, suite aux travaux de *Phillips et Kleinmann*. [40,42]

Pour mieux comprendre comment sont faits les pseudopotentiels, étudions le pseudo-potential de *Phillips et Kleinmann* [40,42]. Il fait partie de la classe des pseudo-potentiels empiriques.

Si on appelle ψ_c et ψ_v les fonctions d'ondes des électrons de cœur et de valence, on peut alors écrire l'équation de Schrödinger sous la forme :

$$H \psi_n = E \psi_n \quad (\text{III.34})$$

Avec $n = c, v$

Ψ_v peut s'écrire sous la forme d'une pseudo-fonction d'onde linéaire φ_v , et d'une fonction sinusoïdale résultante de la projection orthogonale des orbitales de valence sur celles de cœur :

$$\psi_v = \varphi_v + \sum_c \alpha_{cv} \psi_c \quad (\text{III.35})$$

Avec

$$\alpha_{cv} = - \psi_c \psi_v$$

φ_v satisfait aussi une équation de *Schrödinger* :

L'utilisation de la fonctionnelle de la densité par les équations de Kohn et Sham fait intervenir pour chaque système chimique tous les électrons de chaque atome, ce qui a un impact sur le temps de calcul. Le principe du pseudo-potential repose sur la séparation des électrons en deux parties : les électrons de valence et les électrons de cœur. En termes de fonction d'onde, cela revient à supposer que la probabilité de trouver un électron de cœur loin du noyau est quasiment nulle.

La création d'un nouveau potentiel correspondant aux électrons de cœur supposés gelés dans une configuration atomique de référence augmente la vitesse de

calcul de $V_s(r)$ dans les équations de Kohn et Sham. Ce potentiel dépend peu de l'environnement qui entoure l'atome, il peut donc être calculé une fois pour toute.

En appliquant cette idée aux équations de *Kohn et Sham*, l'équation (2.13) devient :

$$V_s(r) = \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} + V_{xc}(r_1) - \sum_a^M \frac{Z_a}{r_{1,a}} \quad (\text{III.36})$$

$$-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_s(r_1) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \rightarrow -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_s(r_1) + V_R(r_1) \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (\text{III.37})$$

Où Ψ_i représente les fonctions d'onde de valence et V_R et le potentiel ajouté à V_s qui donne le pseudo potentiel :

$$V_{ps} = V_s(r_1) + V_R(r_1) \quad (\text{III.38})$$

Outre le fait que les valeurs propres des fonctions d'onde de valence ε_i doivent être identiques à celles des fonctions d'onde du système total, un certain nombre de règles concernant les fonctions d'onde doivent être vérifiées :

1. Les pseudos fonctions de valence sont sans nœuds et ne sont donc plus orthogonales aux fonctions de cœur ;
2. Les pseudos fonctions sont identiques aux fonctions du système total au-delà d'un rayon de coupure r_c ;
3. La continuité des fonctions d'onde est valide en tout point ;
4. La continuité des dérivés des fonctions d'onde existe en tout point :

$$\psi_i^* \psi_i r^2 dr = \Psi_i^* \Psi_i r^2 dr$$

Cette dernière condition trop restrictive en pratique sur la forme des pseudofonctions pour $r < r_c$ peut être levée en introduisant des corrections a posteriori.

De nombreux travaux ont contribué à l'élaboration de pseudopotentiels qui amènent des fonctions d'onde de plus en plus proches de celles obtenues dans le cas où tous les électrons sont pris en compte (calcul tous-électron)

Trois grandes familles de pseudopotentiel ont ainsi été créées : les pseudopotentiel dits à conservation de norme, les pseudopotentiel de Vanderbilt appelés ultra-mous ou US [43] et les pseudopotentiel projetés PAW (Projector Augmented Waves) qui ne conservent pas la norme [44]

Le non conservation de la norme dans les deux cas précédents est compensé a posteriori par l'ajout d'un terme d'augmentation (correction) à la densité électronique.

III.3. Le code ABINIT

Les calculs *ab initio* ont tous été réalisés avec la version du code ABINIT[45] 6.12.3. La première version utilisée publiquement d'ABINIT est réalisée, sous GNU GPL en Décembre 2000. Le code ABINIT est déjà décrit dans des articles publiés en 2002 [46] et 2005 [47].

Dans ce code les concepts de la DFT exposés précédemment ont été mis en œuvre pour résoudre l'Hamiltonien mono-électronique de Kohn et Sham à l'aide d'algorithmes performants. ABINIT peut trouver la densité de charge, l'énergie totale, la structure électronique des systèmes et les forces dans les noyaux. La DFT servira donc à explorer les propriétés de l'état fondamental de plusieurs systèmes à température nulle. Comme les équations de KS sont résolues d'une manière self-consistante. De plus pour les structures électroniques, et pour écrire l'interaction électrons-noyau, les calculs ont été effectués sur une base des ondes planes. Dans ce cas, la méthode de pseudo potentiel consiste à prendre en compte juste les électrons de valence qui se déplacent dans un potentiel constant. Ce pseudo potentiel est dû à l'interaction coulombienne entre les électrons du cœur et les noyaux. Les atomes sont modélisés en utilisant l'approximation de cœur gelé avec les électrons de valences. Comme par exemple dans l'élément Al de configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^1$. Les états $1s^2 2s^2 2p^6$ sont les électrons de cœur très profond en énergie et localisés très près du noyau. Les électrons $3s^2 3d^1$ sont des électrons de valence hauts en énergie et beaucoup plus délocalisés.

La périodicité de nos systèmes permet de déterminer les propriétés observables des solides grâce à l'utilisation de formalisme de Bloch (ondes planes) qui peut établir l'interaction noyau électrons en fixant les positions des atomes dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer [48].

III.4. Modèle quasi- harmonique de Debye

Dans ce modèle, le solide est considéré comme un milieu continu, élastique et isotrope [49] (dans la limite des grandes longueurs d'onde où la structure atomique n'est plus sentie). Dans ce cas, la température de Debye s'écrit sous la forme (III.39) :

$$\theta_D = \hbar(6\pi^2 V^{\frac{1}{3}} n^{\frac{1}{3}})^{\frac{1}{3}} f(\sigma) \frac{B_s}{B_T^2 M} \quad (\text{III.39})$$

Où :

V : le volume

M : la masse molaire

N : le nombre d'atome

B_s : le module de compression adiabatique

La fonction $f(\sigma)$ est une fonction scalaire dépendante du coefficient de Poisson, σ , pour le solide isotrope, donnée par (III.40)[50 ;51] :

$$f(\sigma) = \frac{2}{3} \frac{1 + \sigma}{1 - 2\sigma}^{\frac{3}{2}} + \frac{1 + \sigma}{3(1 - \sigma)}^{\frac{3}{2}} \quad (\text{III.40})$$

Avec σ le coefficient de Poisson. Le module de compression adiabatique est égal au module de compression iso-thermique $B(V)$, ce qui donne :

$$B_s \approx B(V) = V \frac{d^2 E}{dV^2} \quad (\text{III.41})$$

Où E représente l'énergie totale du cristal calculée pour un volume V donné, à la température $T = 0 K$.

Le modèle quasi-harmonique permet d'obtenir la fonction de Gibbs (III.42) non équilibre G^* [49], donnée sous la forme :

$$G^*(V, T, P) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}(T; \theta(V)) \quad (\text{III.42})$$

III.5. Chaleur spécifique

Dans le cas des solides, à suffisamment haute température, la loi de Dulong et Petit est applicable et permet notamment de retrouver que, à basse température, $C_V \sim T^3$ du fait de la contribution des phonons. Si le solide est un métal, il faut ajouter la contribution des électrons qui est proportionnelle à la température.

Les coefficients de dilatation des corps solides et liquides sont généralement suffisamment faibles pour qu'on néglige la différence entre C_p et C_v pour la plupart des applications

Suivant la théorie de Debye, la capacité thermique molaire d'un corps simple solide peut être déterminée au moyen de la formule :

$$C_v T = 3R \left(4D u - \frac{3u}{\exp(u)-1} \right) \quad (\text{III.43})$$

$$u = \frac{\Theta}{T}$$

Avec,

Θ est la température de Debye, qui est une caractéristique de chaque substance,

R est la constante molaire des gaz 3 ,

$$D u = \frac{3}{u^3} \int_0^u \frac{x}{2} + \frac{x}{\exp(x)-1} x^2 dx \quad (\text{III.44})$$

Cette formule se simplifie à basse température, ainsi qu'à haute température ; dans ce dernier cas, nous retrouvons la loi de *Dulong* et *Petit* :

$$C_v T = \frac{12}{5} \pi^4 R \cdot \frac{T^3}{\Theta^3}, \text{ si } T \ll \Theta$$

$$3R \quad , \text{ si } T \gg \Theta$$

La théorie n'est plus valable pour les corps composés.

III.6. Enthalpie libre G (Energie de Gibbs)

L'Energie de Gibbs a été introduite par *Willard Gibbs*. Elle est associée au deuxième principe de la thermodynamique, principe d'évolution des systèmes physico-chimiques.

Le second principe stipule que toute transformation réelle s'effectue avec création d'entropie, c'est-à-dire que le bilan entropique correspondant à la somme des variations d'entropie du système et du milieu extérieur, est positif. (Eq.III.45)

$$S_{créée} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ext} > 0 \quad (\text{III.45})$$

La fonction entropie peut être utilisée pour l'étude de l'évolution d'un système thermodynamique. En effet pour un système isolé l'entropie passe par un maximum à l'équilibre donc toute évolution doit aller dans ce sens.

En général, intuitivement on pense qu'un équilibre est atteint lorsque l'énergie est minimale. C'est le cas de l'énergie potentielle (gravitation, électromagnétisme...). De plus dans le cas de l'entropie il faut étudier en plus du système, l'évolution de l'entropie du milieu extérieur.

Gibbs a défini une nouvelle fonction qui prend en compte ces deux remarques.

L'enthalpie libre G se comporte en effet comme une fonction potentielle et intègre le comportement du milieu extérieur. De plus elle est la fonction d'état la plus appropriée pour étudier les équilibres chimiques réalisés à la température T et à pression constante ce qui est le lot de nombreuses réactions effectuées à l'air libre, à la pression atmosphérique.

Chapitre IV

RESULTATS ET DISCUSSION

- IV.1. Détails du calcul.
- IV.2. Propriétés structurales.
- IV.3. Propriétés thermodynamiques.
- IV.4 Le dopage avec les éléments simples : Li, Si, C

IV-1 Détails du calcul

Avant de développer tous les détails de ce chapitre, nous énonçons d'abord les paramètres utilisés dans la méthode des pseudopotentiels que nous avons choisi et fixé pour nos calculs, ainsi que le modèle quasi harmonique de Debye pour vérifier le comportement de notre hydrure. L'interaction entre les électrons de valence et les noyaux atomiques, est remplacée par le pseudopotentiel de type Trouiller-Martins, (GGA Perdew/Burke/Ernzerhof (1996)).

Pour l'énergie d'échange-corrélation, nous avons opté pour l'approximation GGA. Les fonctions d'ondes électroniques sont représentées dans la base des ondes planes avec une énergie de coupure (E_{cutoff}) égale 25 Hartree et le maillage de points k est : $6 \times 6 \times 6$. Pour le rapport c/a ; on a utilisé la valeur expérimentale [52].

Comme dans toutes les méthodes de calcul *ab initio* basées sur la DFT, nous n'avons besoin de quelques données pour nos calculs. Nous devons seulement introduire les numéros atomiques des éléments constituant la structure à étudier et leurs arrangements dans l'espace; positions de *Wyckoff* et vecteurs de translation *rprim*. Les données structurales à l'équilibre sont obtenues par ajustement de l'énergie totale en fonction du volume (à la température $T=0K$), à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan (14) [53], [54]

$$E_T V = E_T V_0 + \frac{B_0 V}{B'} \frac{V_0^{B'}}{B' - 1} + 1 - \frac{B_0 V_0}{B' - 1} \quad (IV.1)$$

Les paramètres, E_0, B', B_0 sont définis par :

E_0 : L'énergie totale de l'état fondamental d'une structure cristalline donnée.

B' : La valeur de la dérivée du module de rigidité par rapport à la pression à l'équilibre.

B_0 : Le module de compression (15) qui mesure la rigidité du cristal, il est donné au zéro absolu par la relation

$$B_0 = V \frac{d^2 E_T}{dV^2} = -V \frac{dP}{dV} \quad (15)$$

Nous allons détailler dans ce qui suit tous nos résultats obtenus concernant les propriétés structurales des solides cristallins simples et aussi la phase $\alpha - AlH_3$.

IV.2. Propriétés structurales

IV.2.1. Modélisation des solides cristallins

Pour chaque élément simple pur l'aluminium (Al), le lithium (Li), le silicium (Si) et le carbone (C)(Figure IV.1), nous avons fait une optimisation de l'état d'équilibre, sachant que les structures les plus stables sont celles qui possèdent une énergie totale la plus basse.

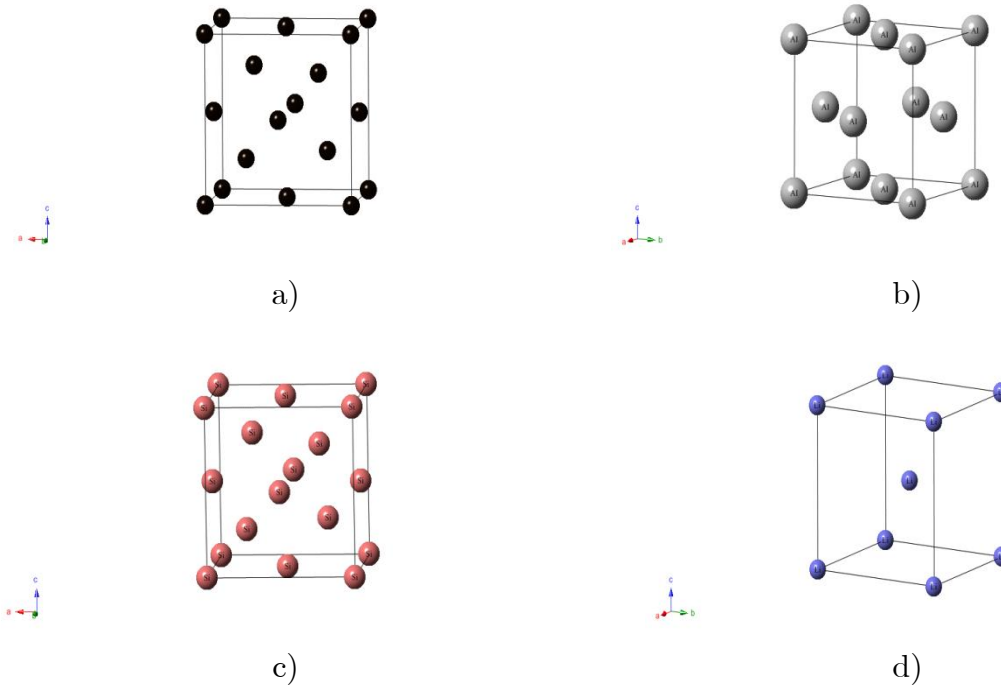


Figure IV.1 : Structures cristallines : a) C (diamant), b) Al (cubique face centré), c) Si (diamant), d) Li (cubique centré).

Les figures (IV.2, 3, 4, 5) représentent l'évolution de l'énergie électronique totale(en Rydberg) avec le volume de la cellule unitaire en unité rayon de Bohr ($u.a$) pour les différents éléments Al, Li, C, Si.

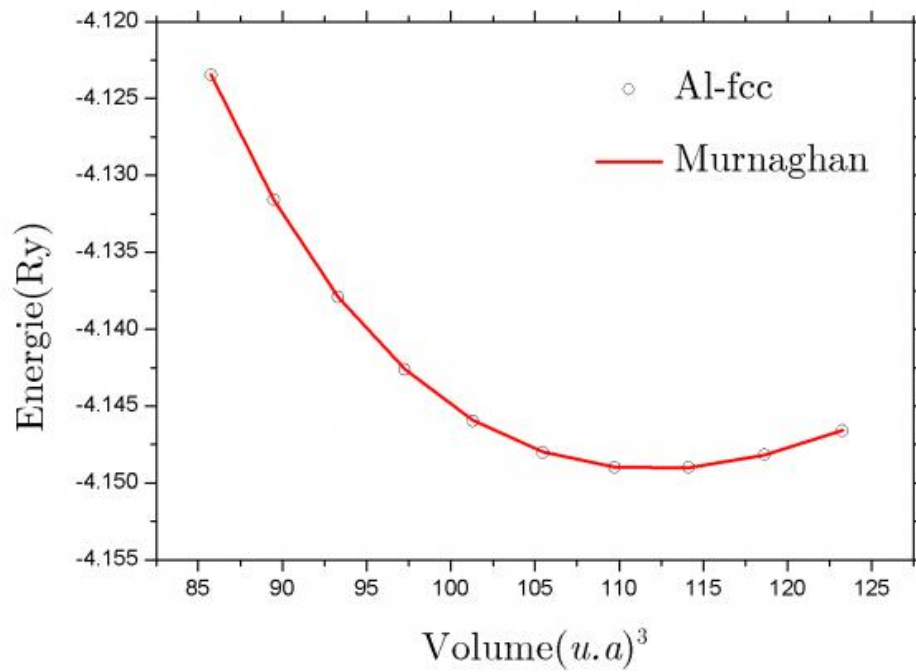


Figure IV.2: Energie totale (E_{tot}) en fonction du volume (Bohr)³ de Al (fcc)

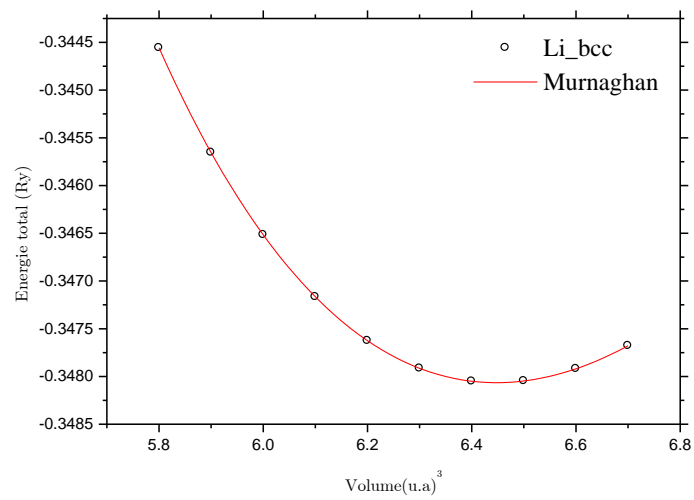


Figure IV.3: Energie totale (E_{tot}) en fonction du volume (Bohr)³ de Li (cc)

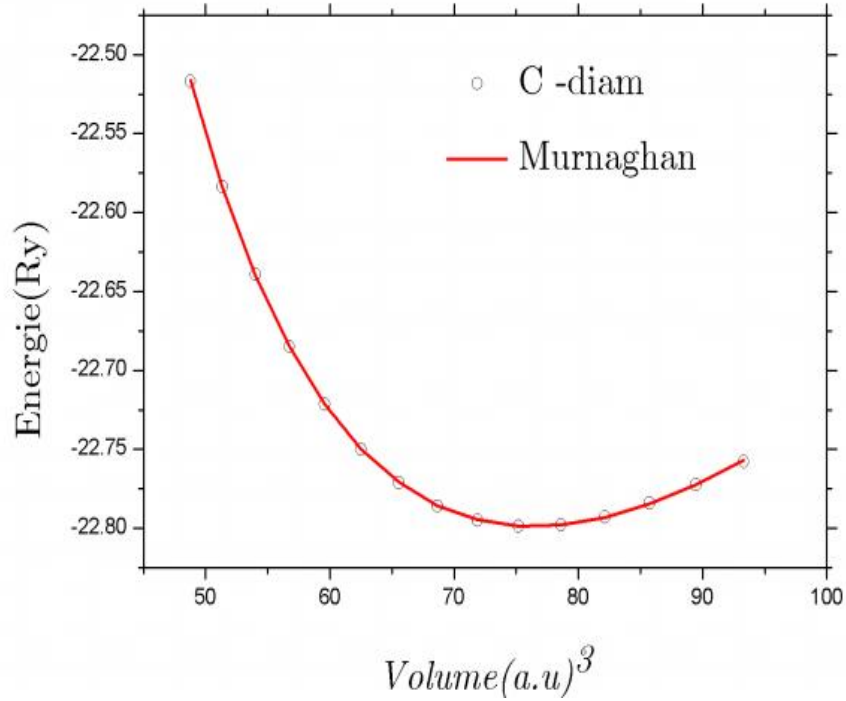


Figure IV.4: Energie totale (E_{tot}) en fonction du volume (Bohr^3) de C (diam)

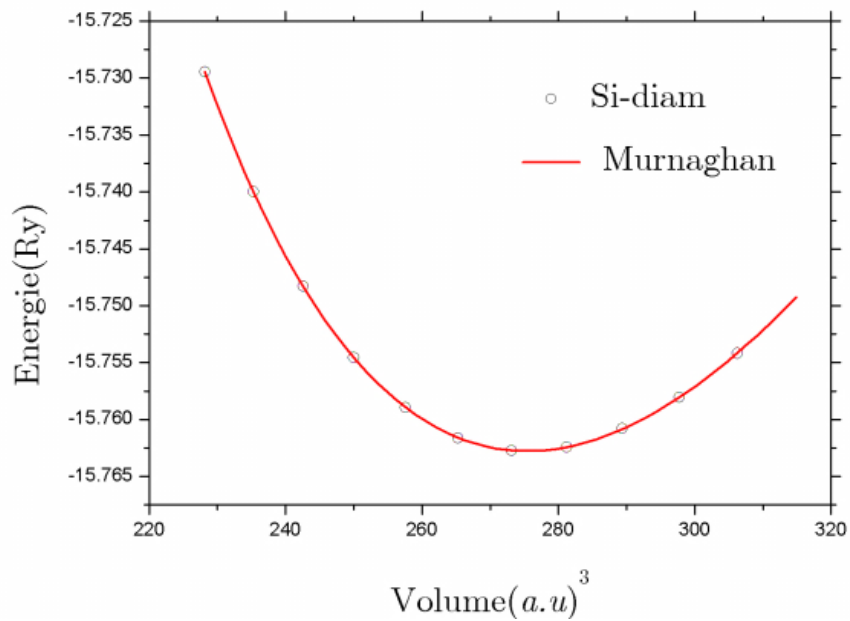


Figure IV.5: Energie totale (E_{tot}) en fonction du volume (Bohr^3) de Si (diam)

Pour chaque courbe, nous remarquons que l'énergie présente un minimum pour un paramètre de maille donné. Ce dernier correspond au paramètre de maille optimisé à la température $T = 0\text{K}$ qui peut être déterminé à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [47,48] ainsi que le module de compression et sa dérivée par

rapport à la pression à l'équilibre. Les résultats pour les différents éléments sont consignés sur le tableau I.1

Tableau IV.1: Paramètres énergétiques et structuraux d'équilibre des éléments simples (*Al, Li, Si, C*)

<i>éléments</i>	<i>Structure cristalline</i>	<i>Nos calculs GGA</i>			<i>Expérience [55]</i>	
		<i>B(GPa)</i>	<i>V₀(u. a)³</i>	<i>E₀(Ry)</i>	<i>V₀(u. a)³</i>	<i>B(GPa)</i>
<i>Al</i>	<i>fcc</i>	77.718	112 .02	-2 .07477	127.329	74
<i>Li</i>	<i>bcc</i>	13.7	134.047	-0.69613	141.926	13
<i>Si</i>	<i>diam</i>	88	275.47773	-7.88138	270.374	98.8
<i>C</i>	<i>diam</i>	434.63	76.387	-2.33	76.6443	443

Selon les valeurs de l'énergie d'équilibre, la structure la plus stable (favorable) de l'Aluminium et de Lithium est de type cubique à bases centrées *bcc*. Et elle est de type diamant pour le Silicium et le Carbone et cubique face centrée *fcc* pour Lithium. Ce résultat a été confirmé expérimentalement dans le cas de l'aluminium, le silicium, lithium et le carbone.

Les paramètres de maille des structures cubiques étudiées sont assez proches aux résultats expérimentaux [55]. Il en est de même pour le module de compression.

IV.2.2. Modélisation de la phase α pour l'hydrure d'aluminium

Le composé $\alpha - \text{AlH}_3$ est plus stable dans la structure hexagonale (figure VI.7) que dans d'autres phases $\alpha', \beta, \gamma, hp1, hp2$ et dans l'article de la référence [56], les auteurs ont trouvé que ce composé cristallise dans une structure rhomboédrique comme indiquée par l'image SEM (Scanning electron microscopy). (Figure IV.6)

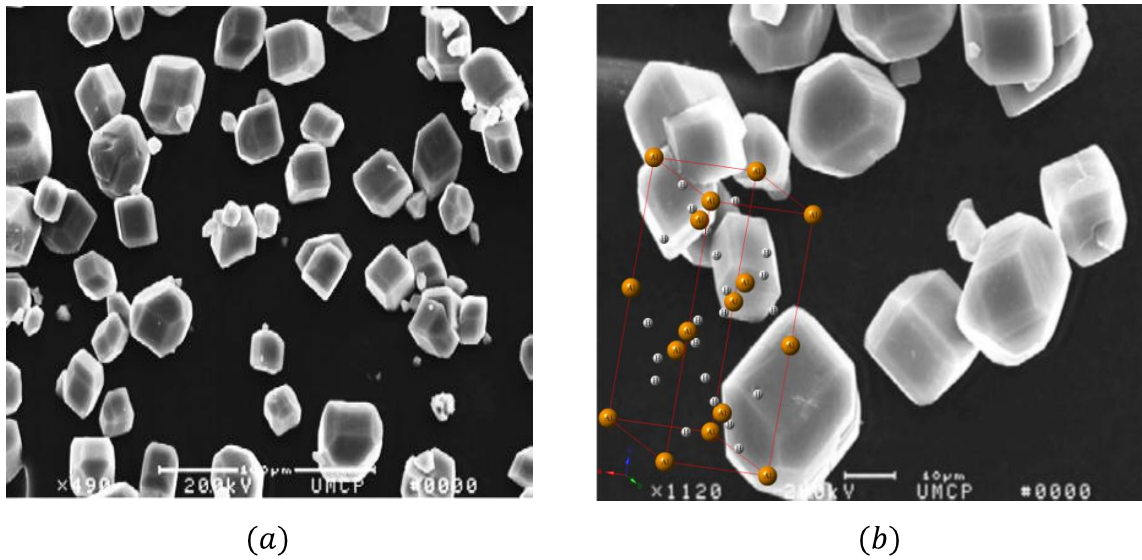


Figure IV.6 : (a) avec échelle de 100µm et (b) avec échelle de 10µm $\alpha - AlH_3$ dans leurs structures hexagonales et Rhombohedral [57]

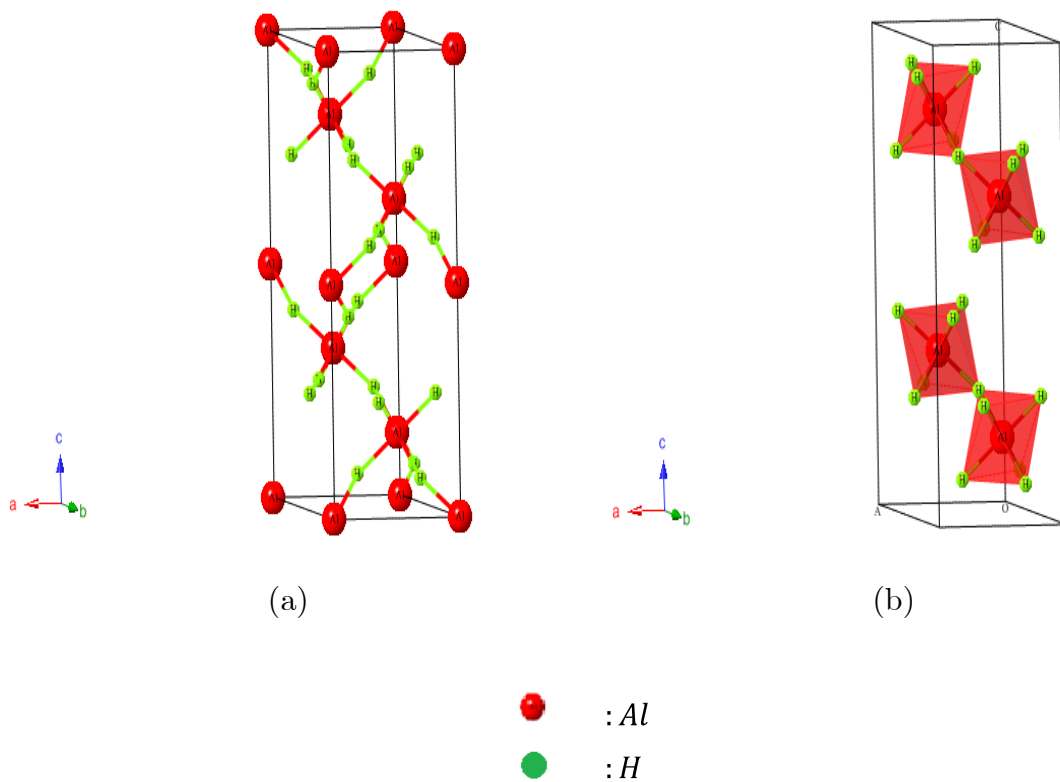


Figure IV.7: a) Structure cristalline des atomes d' AlH_3
 b) form polyhedrale^(*)

(*) avec CrystallMaker: www.CrystallMaker.com

Les calculs *ab initio* effectués pour l'Alane ($\alpha\text{-AlH}_3$) sont dans le cadre de la méthode GGA en utilisant le pseudo potentiel de Trouiller-Martins. L'énergie de coupure (E_{cutoff}) a été prise égale à 30 Hartree et le maillage de points spéciaux k pris équivalent à $6 \times 6 \times 6$. Le volume de la supercellule utilisée (boite de simulation) est le même que celui de la maille élémentaire. Le rapport $\frac{c}{a} = 2,65$. [54]

Comme dans toutes les méthodes de calcul *ab initio* basées sur la DFT, nous n'avons besoin que de quelques données d'entrée pour nos calculs. Nous devons seulement introduire les numéros atomiques des éléments constituant la structure à étudier et leurs arrangements dans l'espace; positions de Wyckoff et vecteurs de translation *rprim*. L'énergie est minimisée par rapport au volume de la cellule, sans aucune autre restriction à part, celle imposée par le groupe de symétrie. (Tableau VI.2)

Dans nos calculs, la supercellule de la phase $\alpha\text{-AlH}_3$ qui contient 6 atomes d'Al et 18 de H, d'où le nombre total d'atomes est de 24. Le groupe d'espace de ces systèmes est R3c (N° 167 en « International Tables for Crystallography ») (Figure IV.8) [58]. Les paramètres expérimentaux de la maille élémentaire, avant la relaxation, sont :

$a=b=4.4493$ (Å), $c=11.8037$ (Å), et pour les angles $\alpha=\beta=90^\circ$ et $\gamma=120^\circ$. Le volume est donné par $V = ca^2 \sin(120^\circ)$.

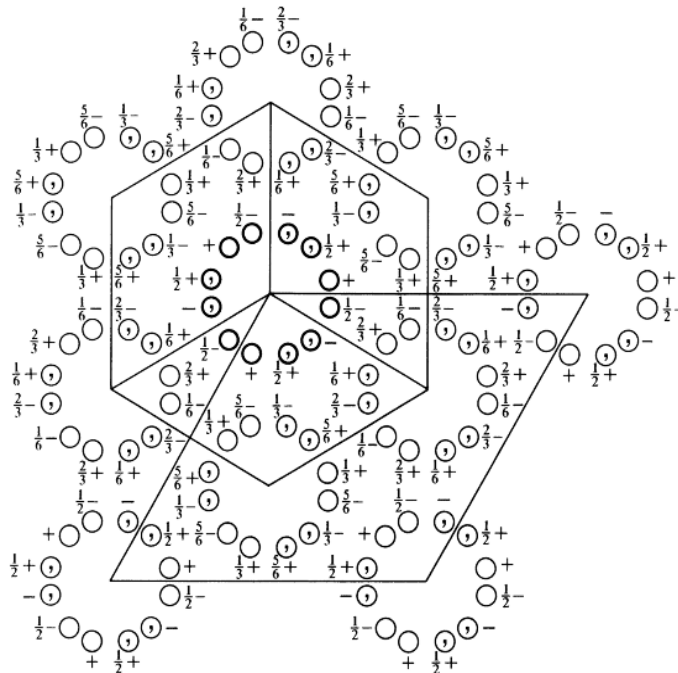


Figure IV.8. Groupe d'espace R3c(N°167) [58]

Les résultats obtenus par optimisation, (Figure IV.9), sont notés dans le Tableau IV.2. Le volume obtenu est très proche de celui trouvé expérimentalement dans l'état d'équilibre.

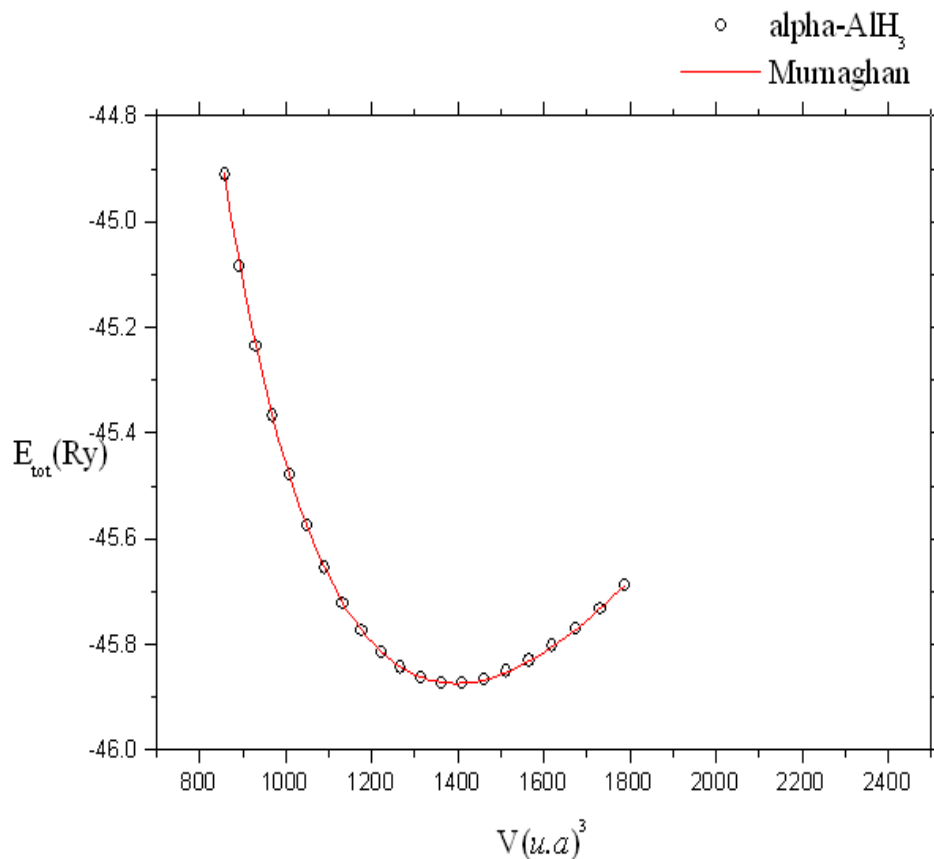


Figure IV.9 : Energie totale (E_{tot}) de phase α en fonction de volume (Bohr)³

Tableau.IV.2 : Propriétés structurales du composé AlH_3 après optimisation des paramètres structuraux.

Elément	Nos calculs			Expérimental
	V_0 (u.a.) ³	E_0 (Ry)	B(GPa)	V (u.a.) ³ [54]
$\alpha\text{-AlH}_3$	1411.133	- 45.87015	65.5	1366.987

IV.3. Propriétés thermodynamiques :

Nous savons tous que la méthode *ab initio* est valable que dans une température 0K et ça n'est pas satisfait pour montre les effets de la température sur la comportement du solide.

Alors on a besoin d'étudier les différentes propriétés thermodynamiques de notre matériau en variation de la température de basse à haute degré .en suite nous vérifions l'effet thermique à l'aide du modèle de Debye.

Nous utilisons dans notre étude des propriétés thermodynamiques le code "GIBSSE adsy_v1_0" est un code qui simplifier les calculs .Il besoin si tous l'énergie totale et le volume.

Nous commençons de montrer les différentes évolutions en fonction de température T(K)

IV.3.1 Evolution du volume et de module de compression en fonction de la température

La figure IV.10 montre l'évolution du volume eu du module de compression B de la phase alpha-AlH₃. On voit que le module de compression diminue en fonction de la température que le volume augmente. La dilatation thermique est accompagnée par une diminution de la rigidité.

Ceci indique clairement que ce composé est assez fragile à haute température. La rigidité déjà au départ est assez faible suit une diminution assez prononcée avec la température.

Par contre l'effet de pression est assez remarquable sur le volume (Figure IV.11). Il est clair que la pression empêche la dilatation thermique. Il est très difficile de dilater le matériau sous pression.

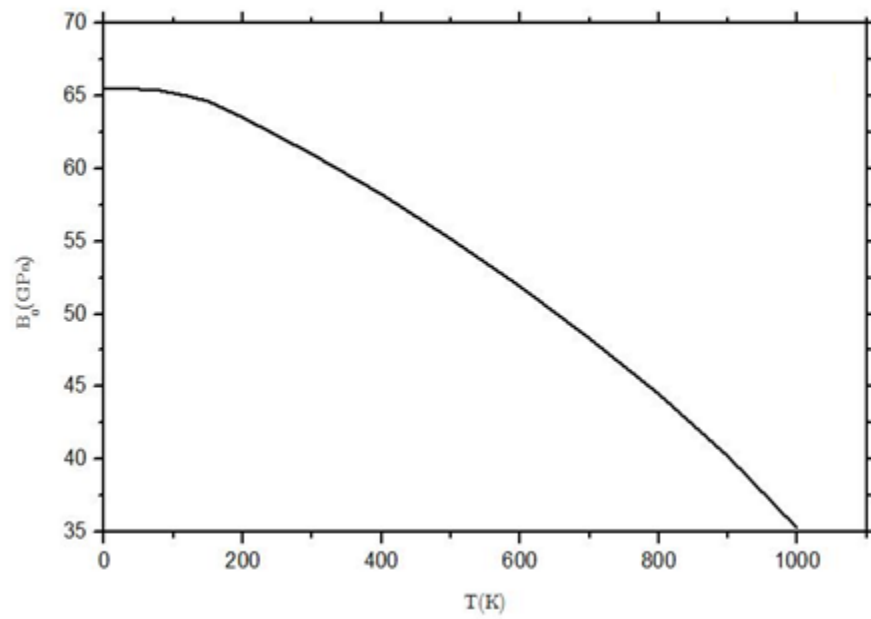


Figure IV.10 Evolution de module de pression en fonction de T (K)

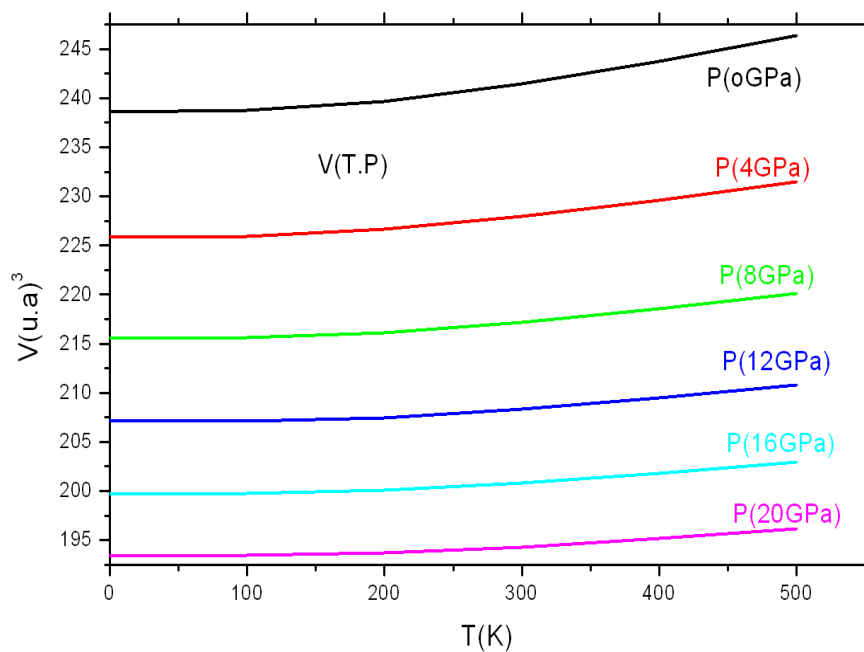


Figure IV.11: Evolution du volume V ($\text{u.a.})^3$ en fonction de T (K) sur l'effet de P (GPa)

IV.3.2 Evolution de la dilatation thermique et du de la chaleur spécifique en fonction de la température

Les figures ci-dessous (IV.12 et IV.13) montrent l'évolution de la dilatation thermique qui est associée à l'expansion volumique du composé AlH_3 . Dans la figure IV.7 la zone de variation en T^3 est située en dessous de 400K. La valeur asymptotique pour les grandes valeurs est égale à 99,72.

Dans les réseaux réels, les températures pour lesquelles l'approximation en T^3 est valable sont assez basses. Il faut parfois se placer ou dessous de $T=\theta/50$ pour obtenir un pur comportement en T^3 .

La capacité calorifique a un comportement classique de Dulong et Petit à partir de 400 K. où $C_v=3Nk_B$

N:nombre d'atome

k_B : constante de Boltzmann

3: 3 degrés de liberté

Donc à partir 400 K nous remarquons que la courbe est linéaire et platee.

On remarque aussi que l'effet de pression est assez remarquable sur la dilatation thermique. Plus la pression augmente plus l'expansion volumique devient faible. (Figure IV.15).

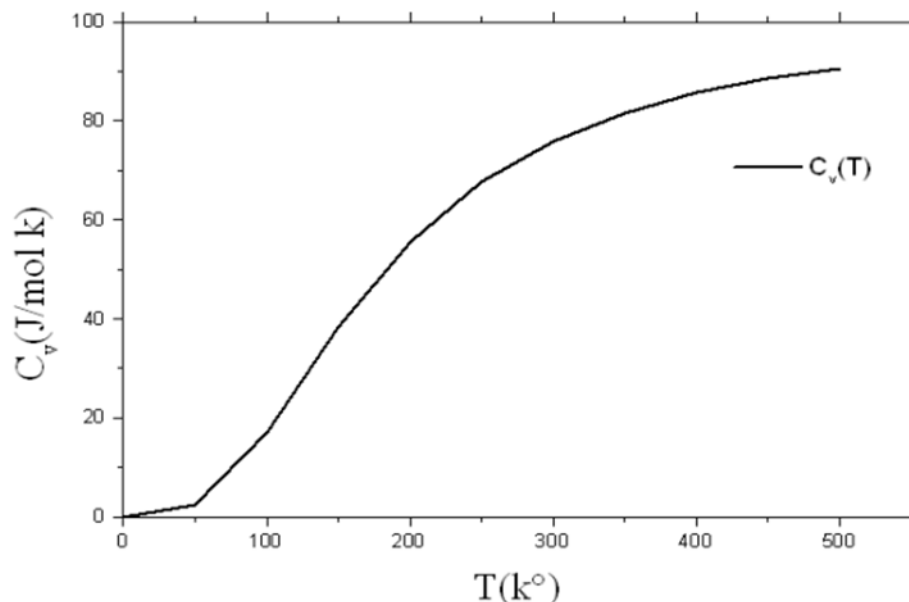


Figure IV.12: Capacité calorifique C_v (T) de $\alpha\text{-AlH}_3$ dans l'approximation de Debye

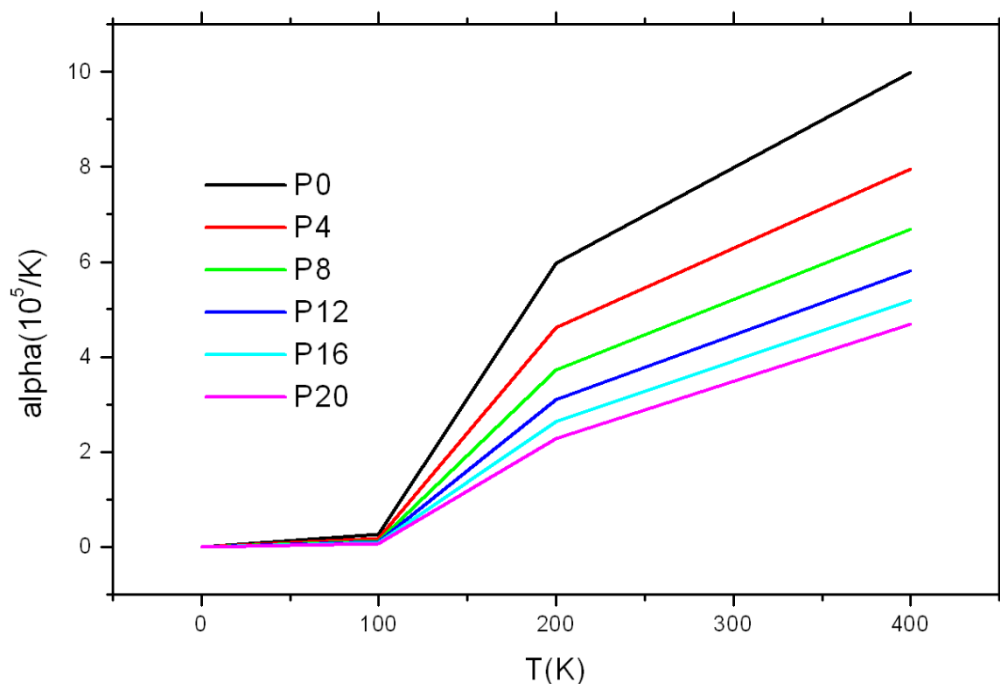


Figure IV.13: Evolution de la dilatation α thermique en fonction de $T(K)$

IV.3.2. Evolution de l'énergie libre G et de l'entropie S en fonction de la température

Les figures ci-dessous (IV.14 & IV.15) montrent l'évolution de grandeurs thermodynamiques les plus significatives : l'entropie et l'énergie libre de Gibbs. On remarque que les deux comportements sont tout à fait opposés : l'entropie augmente avec la température alors que l'énergie libre diminue.

Ce comportement est tout fait normal car plus la température augmente plus le désordre structural augmente.

On voit aussi que l'effet de pression diminue la valeur de l'entropie car le désordre structural est atténué par la compression (Figure IV.17). Les atomes étant de plus en plus proche, il est difficile d'augmenter l'entropie.

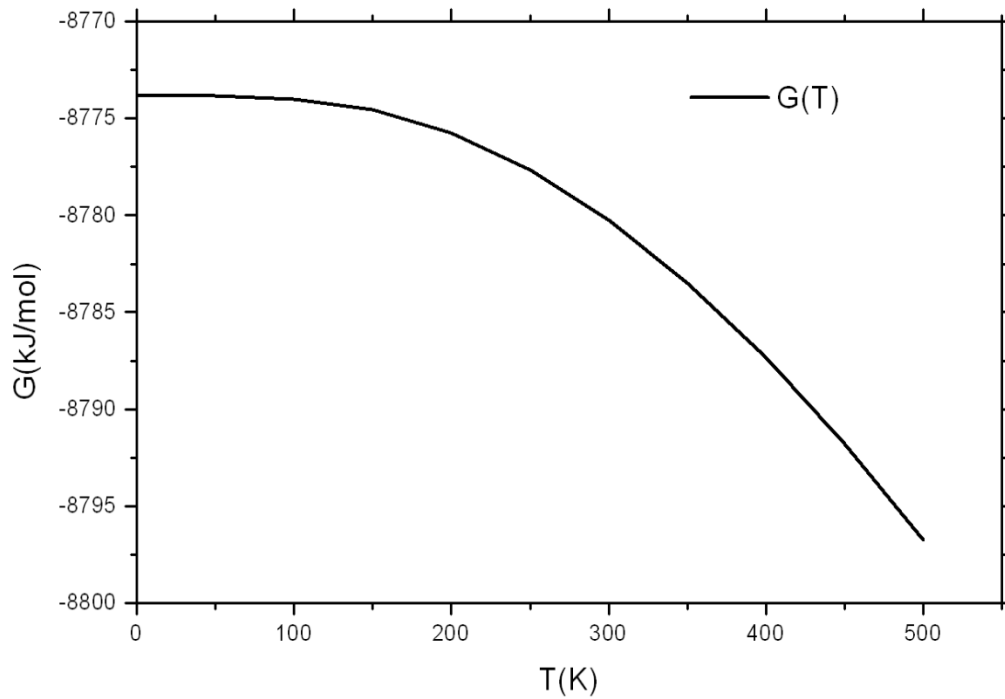


Figure IV.14: evolution de l'Energie libre G en fonction de T (K)

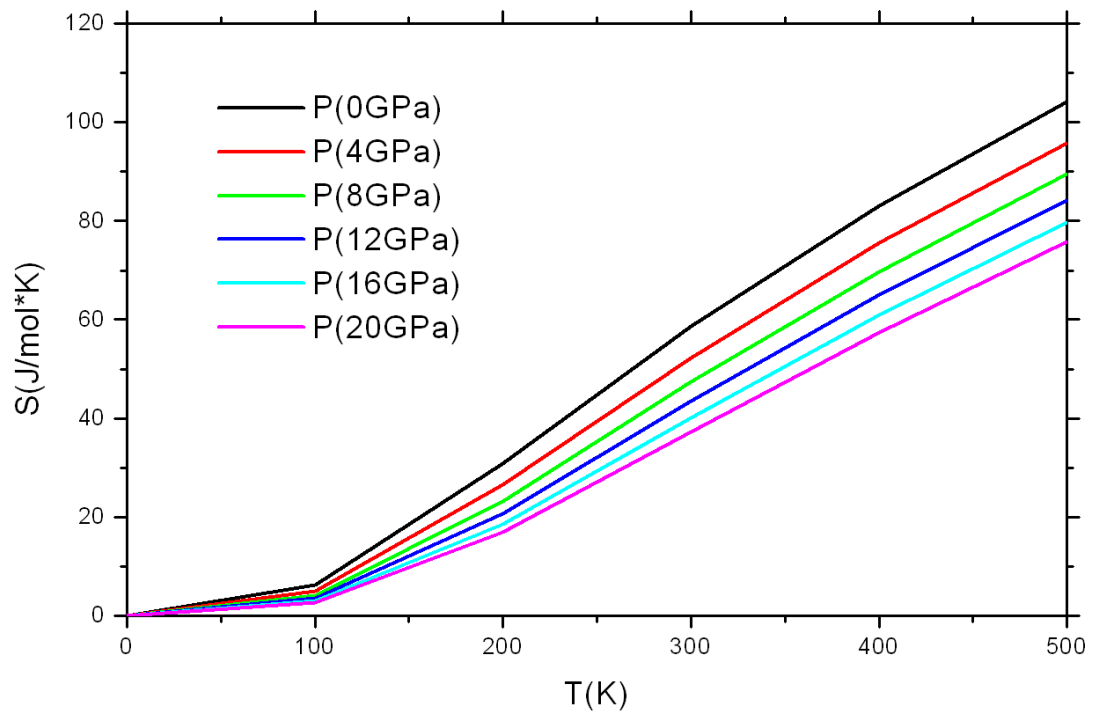


Figure IV.15: Evolution de l'entropie S en fonction de T (K)

Les résultats présentés auparavant indiquent clairement que ce composé est assez sensible à la température. Par contre lorsqu'on applique une pression, certaines grandeurs évoluent plus lentement avec la température.

De ce fait il est clair que ce composé est instable à haute température. Pour stabiliser ce composé il est clair que les additions ternaires peuvent jouer un rôle primordial.

A cet effet, on se propose d'ajouter des éléments légers et susceptibles d'améliorer la rigidité, en l'occurrence le Li, C et Si. L'effet des additions ternaires peut avoir des conséquences importantes sur la dilation thermique. Seulement, ils peuvent aussi diminuer la capacité de stockage ; Donc il est nécessaire d'étudier cet alliage avec les dopants en présence de lacunes de l'hydrogène pour en déduire l'interaction entre les additions et les lacunes. Plus cet interaction est attractive plus le dopant détériore la capacité de stockage, plus l'interaction est répulsive plus la capacité reste inchangée.

VI.4 Dopage avec les éléments simples Li, Si, C

L'enthalpie de formation des systèmes utilisé est calculé par :

$$\Delta H_f = E_{tot} - E_{at1} - E_{at2} / n \quad IV.1$$

Où E_{tot} est l'énergie totale du système et E_{at1}, E_{at2} sont l'énergie totale des atomes libres avec n le nombre d'atome dans le système.

Dans le tableau IV.3 en trouve nos calculs *ab initio* de l'énergie totale d' H_2 , Al, Li, Si, C

Tableau IV .3 : Les énergies totales des éléments simples et le gaz d'hydrogène H_2

éléments	H_2	Al (<i>fcc</i>)	Li (<i>bcc</i>)	Si (<i>diam</i>)	C (<i>diam</i>)
E_{tot} (Hart)	-1.1659	-1.037385	-0.34065	-0.94069	-2.33

Dans le tableau IV.4 nous trouvons l'énergie totale pour les différents dopages soit avec le Li ou Si et aussi avec le C.

Tableau VI.4 : Les énergies totales de α -AlH₃ doper avec : Li, Si, C

Eléments	Symboles	E_{tot} (Hart)
Al ₆ H ₁₈	Clean	-22.9391
Al ₅ H ₁₈	V ^{Al}	-20.7601
Al ₆ H ₁₇ (1)	V ^{H(1)}	-22.2996
Al ₆ H ₁₇ (2)	V ^{H(2)}	-22.2996
Al ₅ H ₁₈ Li	V ^{Al} _Li	-21.0629
Al ₅ H ₁₇ Li(1)	V ^{H(1)} _Li	-20.5173
Al ₅ H ₁₇ Li(2)	V ^{H(2)} _Li	-20.5174
Al ₅ H ₁₈ Si	V ^{Al} _Si	-24.7299
Al ₅ H ₁₇ Si(1)	V ^{H(1)} _Si	-24.1619
Al ₅ H ₁₇ Si(2)	V ^{H(2)} _Si	-24.1378
Al ₅ H ₁₈ C	V ^{Al} _C	-26.1350
Al ₅ H ₁₇ C(1)	V ^{H(1)} _C	-25.70091
Al ₅ H ₁₇ C(2)	V ^{H(2)} _C	-25.70091

Avec c'est différentes énergies total et à l'aide de la formule (IV.1) en peu le obtenir le tableau VI.4 qui montre les énergies de formations.

Tableau VI.4 : Les énergies de formations E_f (Hartree) de α -AlH₃ doper avec :
Li, Si, C

Symboles	E_f (Hartree)
$E_f(V^{\text{Al}})$	0,0522
$E_f(V^{\text{H}(1)})$	0,0024
$E_f(V^{\text{H}(2)})$	0,0024
$E_f(V^{\text{Al}}_Li)$	0,0491
$E_f(V^{\text{H}(1)}_Li)$	0,0496
$E_f(V^{\text{H}(2)}_Li)$	0,04965
$E_f(V^{\text{Al}}_Si)$	0,0463
$E_f(V^{\text{H}(1)}_Si)$	0,0477
$E_f(V^{\text{H}(2)}_Si)$	0,0487
$E_f(V^{\text{Al}}_C)$	-0,0793
$E_f(V^{\text{H}(1)}_C)$	-0,0892
$E_f(V^{\text{H}(2)}_C)$	-0,0892

Les systèmes AlH_3Li , AlH_3Si et AlH_3C sont obtenus après avoir créé des lacunes d'Al puis dopé par Li, Si, et C. L'énergie et le volume sont calculés après relaxation dans les deux cas. Le cas où le système contient une lacune d'Al et le cas où le système est dopé avec un élément simple. Le même travail se fait en présence d'une lacune de H dans deux positions, premier et deuxième proche voisin par rapport à Al (0, 0, 0). D'après le tableau IV.4, on remarque que le dopage avec le carbone favorise la formation des lacunes. Par contre le lithium et le silicium ne favorise pas la formation des lacunes.

CONCLUSTION GENERALE

V. Conclusion générale

Ce travail ayant pour objectif l'étude des propriétés structurales et thermodynamiques de l'hydrure d'aluminium AlH_3 (Alane), utilisé comme matériau à stockage d'hydrogène. Pour cela, nous avons utilisé une méthode de calcul *ab-initio* dite des pseudos potentiels, implémentée dans le code ABINIT, ainsi que le modèle quasi harmonique de Debye pour prédire les effets de la température.

Après optimisation des structures des différents éléments, ainsi que la phase alpha de l'Alane, nous avons créé des lacunes Al, H (dans deux différents sites) sans et en présence d'éléments de dopages qui sont ; Li, Si et C, pour voir l'effet de la création de ces lacunes sur le stockage d'hydrogène.

Comme première étape, nous avons effectué une série de calculs d'optimisation des éléments Al, Si, Li, C (diamant) ainsi que la molécule d'hydrogène H_2 . Les résultats trouvés des paramètres de maille et le module de compression, montrent un excellent accord avec les résultats expérimentaux. Ensuite nous avons choisi la phase alpha AlH_3 qui est plus stable dans la structure hexagonale que dans d'autres phases comme alpha' AlH_3 , beta cubique AlH_3 , gamma orthorhombique, hp1 hexagonale et hp2 cubique. Dans l'expérience, alpha, beta, alpha' et gamma sont des non métaux, mais hp1 est un semi-conducteur et hp2 est un métal.

Le volume de la phase que nous avons modélisé montre un bon accord avec les résultats expérimentaux trouvés dans la littérature ce qui signifie que le pseudopotentiel GGA-fhi donne des bon résultats.

Le modèle quasi harmonique de Debye a été appliqué avec succès dans la prédiction des propriétés structurales ainsi que leur évolution en fonction de la température. Les résultats montrent une augmentation et diminution des paramètres de maille et du module de compression respectivement. Les autres grandeurs thermodynamiques ont été prédites avec succès telles que : C_v (la capacité calorifique), S (L'entropie), G (fonction de Gibbs), V (le volume en fonction de la température).

Les résultats obtenus montrent clairement que la phase alpha- AlH_3 est assez instable à haute température. D'où la nécessité se doper ce matériau avec de éléments additions ternaires. On a essayé de voir l'effet d'addition d'atomes légers et qui sont : le lithium, le carbone et le silicium. On a aussi pris en considération l'existence de

lacunes d'hydrogène pour les effets de ces additions sur la capacité de stockage de l'hydrogène.

On a remarqué que le dopage avec le carbone favorise la formation des lacunes. Par contre le lithium et le silicium ne favorise pas la formation des lacunes.

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

- [1] L. Schlapbach et A. Züttel, *Nature* 414 (2001) 353
- [2] Y. Berthaud «Matériaux et propriétés», Université Pierre et Marie Curie, (2004).
- [3] R. Fortunier ; « Propriétés Physiques, Mécaniques, et électroniques des matériaux solides», Ecole Nationale Supérieure des Mines, (2005).
- [4] Wilfried Kurz Jean, P. Mercer Gérald Zambelli, *Introduction à la science des matériaux*, deuxième édition, Presse polytechniques et universitaires romandes, (1995).
- [5] F. Ducastelle et C.Barreteau « Introduction a la physique du solide », (2006).
- [6] Gelareh Momen, Thèse de Doctorat, Université Paris XIII. (2006)
- [7] G.G. Libowitz, “The Solid State Chemistry of Binary Metal Hydrides”, Ed. W.A. Benjamin, Inc, New-York (1965).
- [8] Patrice Guary, Mémoire de MSc, E.P.Montréal.(2003)
- [9] Marie Amélie PETIT FÉREY, Thèse de Doctorat, UNIVERSITÉ PARIS XII(2008)
- [10] T. Graham, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 156 (1866) 399.
- [11] “Hydride Information Center”, site de Sandia National Laboratories / <http://hydpark.ca.sandia.gov>
- [12] T.R.P. Gibb Jr., “Primary Solid Hydrides, *Progress in Inorg. Chem.*”, Ed. Interscience Publishers, Inc, New-York (1965).
- [13] A.C. Switendick, *J. Less-Common Met.*, 74 (1980) 199
- [14] T. Takeshita, K.A. Gschneidner Jr., D.K. Thome, O.D. McMasters, *Phys. Rev. B*, 21 (1980) 5636.
- [15] M. Hamalainen and K. Zeng, *Calphad*, 22, 3 (1998) 375.
- [16] J. Shinar, I. Jacob, D. Davidov, D. Shaltiel, *Proceeding of International Symposium on Hydrides for Energy Storage*, Geilo, Ed. A.J. Andresen, A.J. Maeland, Pergamon, Oxford (1978) 235.
- [17] D.P. Shoemaker, C.B. Shoemaker, *J. Less-Common Met.*, 68 (1979) 43.
- [18] D.G. Westlake, *J. Less-Common Met.*, 90 (1983) 251.
- [19] D.G. Westlake, *J. Less-Common Met.*, 91 (1983) 1.
- [20] P. Vajeeston, P. Ravindran, and H. Fjellvåg, *Chem. Mater.*, Vol.20, No.19(2008)

- [21] Turley, J. W.; Rinn, H. W. *Inorg. Chem.* 1969, 8, 18–22.
- [22] Brinks, H. W.; Istad-Lem, A.; Hauback, B. C. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 25833–25837
- [23] Brinks, H. W.; Langley, W.; Jensen, C. M.; Graetz, J.; Reilly, J. J.; Hauback, B. C. *J. Alloys Compd.* 2006, 433, 180–183.
- [24] Yartys, V. A.; Denys, R. V.; Maehlen, J. P.; Frommen, C.; Fichtner, M.; Bulychev, B. M.; Emerich, H. *Inorg. Chem.* 2007, 46, 1051–1055.
- [25] L.H. Thomas. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 23:542-548, 1927.
- [26] E, Fermi; *Rend. Accad. Lincei*, 1927, 6, 602
- [27] D.R. Hartree. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24:89, 1928.
- [28] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [29] P, Dirac. *A, Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 1930, 26, 376.
- [30] J, C, Slater. *Phys. Rev.*, 1951, 81, 385.
- [31] P, Hohenberg; W, Kohn, *Phys. Rev. B*, 1964, 136, 864.
- [32] Hubert VALENCIA, Thèse de Docteur de l'Université de Poitiers, (2006)
- [33] R, G, Parr; W, Yang ; *The Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press, 1994
- [34] M, Levy; *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1979, 76, 6062.
- [35] E, Lieb; H, *Int. J. Quantum Chem.*, 1983, 24, 243.
- [36] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev*, Vol 140, No 4A, (1965).
- [37] C.Filippi ; X. Gonze ; C.J. Umrigar. Elsevier ; Amsterdam, 1996
- [38] J.P.Perdew, J.A.Chevory, S.H.Vosko, K.A.Jackson, M.A.Perderson, D.J.Singh and C.Fiolhais, *Phs.Rev.B*.46(1992)6671.
- [39] J.Perdew, S.Burke and M.Ernzerhof, *Phys.Rev.Let*.77(1996)3865.
- [40] C.Fiolhais, F.Nogueira, M.A.L.Marques, Vol.620, Springer, Berlin, 2003
- [41] Micael Oliveira, *Relativistic effects in the optical response of low-dimensional structures :new developpements and applications within atome dependent density functional theory framework*, University of Coimbra ,2008
- [42] J.C.Phillips and L.Kleinman, *Phys Rev* 116,1959
- [43] D.Vanderbit, *Phys.Rev.B*, 41 7892(1990).
- [44] G.Kresse, D.Joubert, *Phys, D.Joubert, Phys Rev* 116(1959)
- [45] www.abinit.org
- [46] X.Gonze, J.M.Beuken, R.Caracas, F.Detraux, M.Fuchs, G.M.Rignanese, L.Sindic, M.Verstraete, G.Zerah, F.jollet, M.Torrent, A.Roy, M.Mikami, Ph.Ghosez, J.Y.Raty, D.C.Allan, *Comput.Mater.Sci.*25(2002)478

- [47] X. Gonze, G.-M.Rignanese, M.Verstraete, J.-M.Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas, F.Jollet,M.Torrent, G.Zerah, M.Mikami, Ph.Ghosez,M.Veithen, J.-Y. Raty,V.Olevano, F.Bruneval, L.Reining, R.Godby,G.Onida, D.R.Hamann,D.C. Allan, *Z. Kristallogr*, 220 (2005) 558.
- [48] M.Born, J.R.Oppenheimer, *Ann.Phys*, 87(1927)457.
- [49] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 4th Edition.
- [50] M.A.Blanco, A.Marti ´n Penda ´s, E.Francisco, J.M.Recio, R.Franco, *J.Mol.Struct. Theochem*. 368(1996)245.
- [51] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. London A* 65 (1952) 349.
- [52] P. Vajeeston,* P.Ravindran, and H. Fjellvåg, *Chem. Mater.* 2008, 20, 5997–6002
- [53] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30, 5390 (1944).
- [54] Turley, J. W.; Rinn, H. W. *Inorg. Chem.* 1969, 8, 18–22.
- [55] Fabien Tran, Robert Laskowski, Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, *Phy. Rev B* 75, 115131(2007).
- [56] Victor N. Staroverov and Gustavo E. Scuseria, *phys. Rev. B* 69, (2004).
- [57] G. Young, N. Piekiel, and M. R. Zachariah, *S. Chowdhury, Combust. Sci. and Tech.*, 182: 1341–1359, 2010 Copyright # Taylor & Francis Group, LLC
- [58] www.it.iucr.org