

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

التعليم العالي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

عمار تليجي

UNIVERSITE AMAR TELIDJI, LAGHOUAT



كلية العلوم

Faculté des Sciences

:

Département : Science de la Matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine: Sciences de la Matière
Filière : Physique
Option : Physique des matériaux-Couche mince

Présenté par
EL-ARABI DEHIBA

THEME

Étude ab-initio des propriétés structurale, élastiques et électronique des composés ternaire : (LiBaH₃, LiMgH₃ et NaBeH₃).

Soutenu Publiquement devant la commission d'examen composée de:

Mr HALIT Mohamed	Maître de Conférences A	Président
Mr HANIFI Meberki	Maître –assistant A	Examineur
Mr NEDJEM Zoubair	Maître –assistant A	Examineur
Mr MAABED Said	Maître –assistant A	Encadreur

Année universitaire 2016/2017

Remerciements

Je remercie ALLAH le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience d'accomplir ce modeste travail.

J'aimerais tout d'abord exprimer mes remerciements les plus vifs à mon encadreur de mémoire Monsieur MAABED Said, Maître Assistant-A à l'Université de Laghouat. Je lui exprime particulièrement toute ma reconnaissance pour m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques, de ses qualités humaines et de sa constante disponibilité.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur HALIT Mohamed, Maître de Conférences-A à l'Université de Laghouat, d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire, Monsieur Hanifi Mebarki Maître à l'université de Laghouat, et Monsieur Nadjem Zoubair Maître à l'université de Laghouat, pour avoir bien voulu considérer et examiner ce travail.

Mes plus sincères remerciements vont également à Mesieurs BOUCHENAFIA Mohamed, HELIFA Bachir ainsi que tous mes enseignants du Département DES SCIENCES DE LA MATIERE qui ont fortement enrichi ma formation. Sans oublier mes amis KHEMLOUL Fakhereddine et Fodeili Mohamed.

Enfin, je remercie ceux qui ont contribues de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

*Il m'est agréable de dédier ce travail
à tous ceux que j'aime,*

Et particulièrement à :

*A mon père, qui a été mon ombre
durant toutes les années des études,
et qui a veillé tout au long de ma vie
à m'encourager, à me donner l'aide et
à me protéger.*

*A celle qui m'a transmis la vie,
l'amour, le courage, à toi chère
maman toutes mes joies, mon amour
et ma reconnaissance.*

Mon frère (Madani) et mes sœurs

A toute la famille,

A tous mes amis,

*A tous qui m'ont aidé de près ou
de loin.*



TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURE	III
LISTE DES TABLEAUX	IV
INTRODUCTION GENERALE	1
Références bibliographique	3

Chapitre I : Généralités sur les hydrures (LiMgH₃, LiBaH₃, NaBeH₃) et le stockage de l'hydrogène

I-1 Stockage de l'hydrogène	04
I-1.1 Introduction	04
I-1.2 Le stockage de l'état solide	05
I-1.3 Utilisation de stockage d'hydrogène	05
I-2 Composé LiMgH ₃	06
I-3 Composé LiBaH ₃	07
I-4 Composé NaBeH ₃	08
Références	10

Chapitre II : Le cadre théorique

II-1 Introduction	11
II-2. Equation de Schrödinger	11
II-2-1. Approximation de Born-Oppenheimer	12
II-2.2 Approximation de Hartree et Hartree- Fock	13
II-3 La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	14
II-3.1 Introduction	14
II-3.2 Théorèmes de Hohenberg-Kohn	15
II-2.3 Les équations de Kohn-Sham	16
II-3.4 Approximations pour le terme d'échange et de corrélation	17
II-3.4.1 Approximation de la densité locale (LDA)	17
II-3.4.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)	18
II-3.4.3 Les fonctionnels hybrides	18
II-4 Les systèmes périodiques et théorème de Bloch	19
II-4.1 Les systèmes périodiques	19
II-4.2 Théorème de Bloch	19
II-5 Méthodes de calcul des structures électroniques des solides	20

II-5.1 Méthodes des ondes planes	20
II-5.2 Les pseudo-potentiels	20
II-6 Code de calcul : CASTEP	21
II-7 Les propriétés élastiques	21
II-7.1 Introduction	21
II-7.2 Tenseur des constantes élastiques	21
II-7.3 Stabilité mécanique	22
II-7.4 Grandeurs élastiques et modules d'élasticité	22
II-7.5 La température de Debye	24
II-7.6 Anisotropie du comportement élastique	24
II-8 Conclusion	25
Références	27

Chapitre III : Résultats et discussions

III-1 Introduction	28
III-2 Détails des calculs et paramètres d'entrée	28
III-3 Tests de convergence	29
III-3.1 Choix de la taille de base des fonctions d'ondes (énergie cut-off)	29
III-3.2 Echantillonnage de la zone de Brillouin (BZ)	30
III-4 Propriétés structurales	30
III-5 Propriétés élastiques	32
III-6 Anisotropie du comportement élastique	34
III-7 Température de Debye	37
III-8 Propriétés électroniques	38
III-8.1 Diagrammes des bandes d'énergie et densités d'états électroniques	38
III-8.2 Analyse des populations de Mulliken	42
III-8.3 Densité des charges électroniques.....	43
III-9 Conclusion	44
Références	45
Conclusion générale	46

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : Capacités volumiques des différents modes de stockage de l'hydrogène.....	4
Figure I-2 : Structure rhomboédrique du LiMgH_3	7
Figure I-3 : Structure cubique anti pérovskite du LiBaH_3	8
Figure I-4 : Structure pérovskite du composé NaBeH_3	9
Figure III-1: Convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie cinétique de coupure pour les composés LiBaH_3 , NaBeH_3 et LiMgH_3	29
Figure III-2: Convergence de l'énergie totale en fonction de N_{gkpt} pour les composés LiBaH_3 , NaBeH_3 et LiMgH_3	30
Figure III-3 : La distance interatomique pour le matériau LiMgH_3	32
Figure III-4 : Dépendance directionnelle du module de Young : (a1) en 3D pour LiBaH_3 , (a2) en 2D pour LiBaH_3 , (b1) en 3D pour NaBeH_3 et (b2) en 2D pour NaBeH_3 ...	35
Figure III-5 : Dépendance directionnelle pour LiMgH_3 . Le module de Young en 3D et en 2D respectivement (a1) et (a2), et le module compressibilité en 3D et 3D respectivement (b1) et (b2)	36
Figure III-6 : Structure des bandes d'énergie du LiBaH_3 , NaBeH_3 et LiMgH_3 calculée par GGA PBESol	39
Figure III-7: La structure des bandes calculée suivant les points de haute symétrie avec l'usage d'une fonctionnelle hybride HSE06	39
Figure III-8: distribution de la densité des états électroniques dans le LiBaH_3 , NaBeH_3 et LiMgH_3 calculée par GGA PBESol	41
Figure III-9: Distribution des Charges électroniques de valence dans le plan (1 -1 0) pour LiBaH_3 , (1 0 0) pour NaBeH_3 et (1 -2 1) pour LiMgH_3 , calculée par la GGA PBESol	44

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1: <i>Comparaison des conditions d'hydruration de différents composés métalliques</i>	5
Tableau I-2: <i>Caractéristiques du LiMgH₃</i>	7
Tableau I.3 : <i>Caractéristiques du LiBaH₃</i>	8
Tableau I-4 : <i>Caractéristiques du NaBeH₃</i>	9
Tableau II-1 : <i>Les unités atomiques</i>	12
Tableau II-2: <i>tenseur des constantes élastiques pour le système cubique et le système trigonal</i>	22
Tableau II-3: <i>Conditions de stabilité mécanique pour le système cubique et trigonal</i>	22
Tableau II-4 : <i>les modules élasticités en fonction des constantes élastique pour un système cubique et trigonal</i>	23
Tableau III-1 : <i>Les paramètres de la maille, le groupe d'espace et les nombre atomiques du LiBaH₃, NaBeH₃ et LiMgH₃</i>	28
Tableau III-2 : <i>Valeurs des paramètres optimisé des matériaux LiBaH₃, NaBeH₃ et LiMgH₃</i>	31
Tableau III-3 : <i>Valeurs des distances interatomiques pour les composés LiBaH₃, NaBeH₃ et LiMgH₃</i>	31
Tableau III-4: <i>Les constantes élasticités C₁₁ des LiBaH₃, NaBeH₃ et LiMgH₃, calculées en utilisant la GGA PBESol</i>	33
Tableau III-5: <i>Modules d'élasticité isotropes B_V, B_R, B_H, G_V, G_R, G_H, E, ν, B/G et H_V (LiBaH₃, NaBeH₃ et LiBaH₃. Calculés à 0 GPa utilisant GGA PBESol</i>	34
Tableau III-6 : <i>Température de Debye, densité et vitesse de propagation des ondes longitudinales, transversales et moyennes pour LiBaH₃, NaBeH₃ et LiMgH₃, calculées à 0 GPa utilisant GGA PBESol</i>	37
Tableau III-7 : <i>les gaps calculés dans les deux approches GGA PBESol et HSE06</i>	38
Tableau III-8 : <i>classification des liaisons selon leur population électronique</i>	42
Tableau III-9: <i>Population de Mulliken des liaisons atomique dans les composés LiBaH₃, NaBeH₃ et LiMgH₃</i>	42
Tableau III-10. <i>Charges partielles et totales et charges transférées pour LiBaH₃, NaBeH₃ et LiMgH₃</i>	43

Introduction

Dans la recherche de carburants de remplacement, l'hydrogène est le candidat idéal en tant que fournisseur d'énergie propre pour le transport et les applications stationnaires. Cependant, l'utilisation répandue de l'hydrogène comme carburant nécessite l'élaboration d'une méthode sûre, et peu coûteuse pour son stockage et son transport . Le stockage de l'hydrogène à l'état solide est actuellement considéré comme la meilleure option pour une solution sûre et à long terme.

Le stockage de l'hydrogène est l'un des principaux problèmes qui retarde son application en tant que combustible. Malgré tous les efforts, un matériau qui satisfait toutes les exigences du stockage de l'hydrogène à l'état solide n'est pas encore découvert. Actuellement, plusieurs travaux sont en cours avec l'unique objectif d'identifier de nouveaux matériaux avec des densités d'hydrogène gravimétriques et volumétriques élevées à température et pression ambiantes.

Avec un cout de production réduit [1], les hydrures ABH_3 contenant les éléments léger *Li*, *Mg*, *Na*, *Ba* et *Be* sont des candidats potentiels pour le stockage de l'hydrogène. Récemment, plusieurs études théoriques sur leurs propriétés structurales et électroniques ont été réalisées [2-6]. Ces travaux ont été motivés par les difficultés rencontrées dans la détermination expérimentale de leurs structures et particulièrement la position des atomes d'hydrogène [1]. Toutefois, la plupart de ces matériaux restent très peu étudiés et les données sur leurs propriétés électroniques élastiques et thermodynamiques sont rares [1]. Nous soumettrons une étude sur le sujet. L'objectif principal de cette étude est la modélisation des propriétés structurales, élastiques, électroniques et l'investigation des liaisons qui assurent la cohésion des hydrures $LiMgH_3$, $LiBaH_3$ et $NaBeH_3$. La simulation numérique des propriétés physico-chimiques de ces matériaux est basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), une des techniques les plus efficaces pour effectuer des calculs de structure électronique et de l'énergie totale des systèmes à plusieurs électrons. L'interaction électron-ion est décrite dans l'approximation du cœur gelé avec un pseudo potentiel à norme conservée. Un jeu de bases d'ondes planes est utilisé pour l'expansion des orbitales mono électroniques et l'approximation du gradient généralisé (GGA) et celui des fonctionnelles hybrides est adopté pour le calculs du potentiel et de l'énergie d'échange et de corrélation.

Ce manuscrite relate le cheminement de cette étude. Il se compose de trois chapitres. Dans le premier chapitre nous présenterons quelques généralités sur le stockage de l'hydrogène, et les propriétés structurales des matériaux $LiBaH_3$, $NaBeH_3$ et $LiMgH_3$.

Le deuxième chapitre décrit le cadre théorique dans lequel a été effectuée cette étude et les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la méthode employée pour résoudre le problème électronique résultant de l'introduction de l'approximation de Born-Oppenheimer sur l'équation de Schrödinger multi-corps, et les approximations utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation de nos résultats obtenus pour les trois composés $LiBaH_3$, $NaBeH_3$ et $LiMgH_3$.

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

Références bibliographique de l'introduction

- [1]: RESHAK, Ali H., SHALAGINOV, Mikhail Y., SAEED, Yasir, et al. First-principles calculations of structural, elastic, electronic, and optical properties of perovskite-type KMgH_3 crystals: Novel hydrogen storage material. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2011, vol. 115, no 12, p. 2836-2841.
- [2]: Park, H. H.; Pezat, M.; Darriet, B. *Rev. Chim. Min.* 1986, 23, 323.
- [3]: Park, H. H.; Pezat, M.; Darriet, B. *C. R. Acad. Sci.* 1988, 306, 963.
- [4]: Schumacher, R.; Weiss, A. J. *Less-Common Met.* 1990, 163, 179.
- [5]: Messer, C. E.; Eastman, J. C.; Mers, R. G.; Maeland, A. J. *Inorg. Chem.* 1964, 3, 776.
- [6]: Zh., S.; Karazhanov, A. G.; Ulyashin, P.; Ravindran, P.; Vajeeston, E. P. L. *EPL* 2008, 82, 17006.

Chapitre I

***Généralités sur les hydrures
(LiMgH₃, LiBaH₃, NaBeH₃)
et le stockage de l'hydrogène***

I-1 Stockage de l'hydrogène

I-1.1 Introduction

L'énergie hydrogène est l'une des sources d'énergie futures prometteuses qui sont fortement poursuivies. Les combustibles fossiles sont encore la principale source de production d'énergie pour répondre aux exigences énergétiques de l'univers. Cependant, la diminution rapide des réservoirs de pétrole et l'augmentation de la demande énergétique mettent l'accent sur les besoins en énergie durable. Il pourrait s'agir d'une autre source d'énergie pour les pays sans ressources naturelles. Contrairement aux combustibles fossiles, il prévient les effets néfastes sur l'environnement. Par conséquent, l'hydrogène est considéré comme une source d'énergie non toxique et bon marché pour les applications. Après combustion, il produit une forme d'énergie propre. La plupart des intérêts du chercheur en hydrogène comme combustible futur prometteur est dû à ses propriétés remarquables [1]. Les différents modes de stockage de l'hydrogène sont donc :

- Sous pression (de 350 à 700 bars);
- Liquide ($T = 20,4 \text{ K}$);
- Solide : (i) dans des hydrures complexe ou métalliques dans lesquels l'hydrogène est absorbé (chimisorption) ou (ii) dans des composés carbonés (i.e. charbon actif, nanofibres et nanotubes de carbone) dans lesquels l'hydrogène est adsorbé (physisorption).

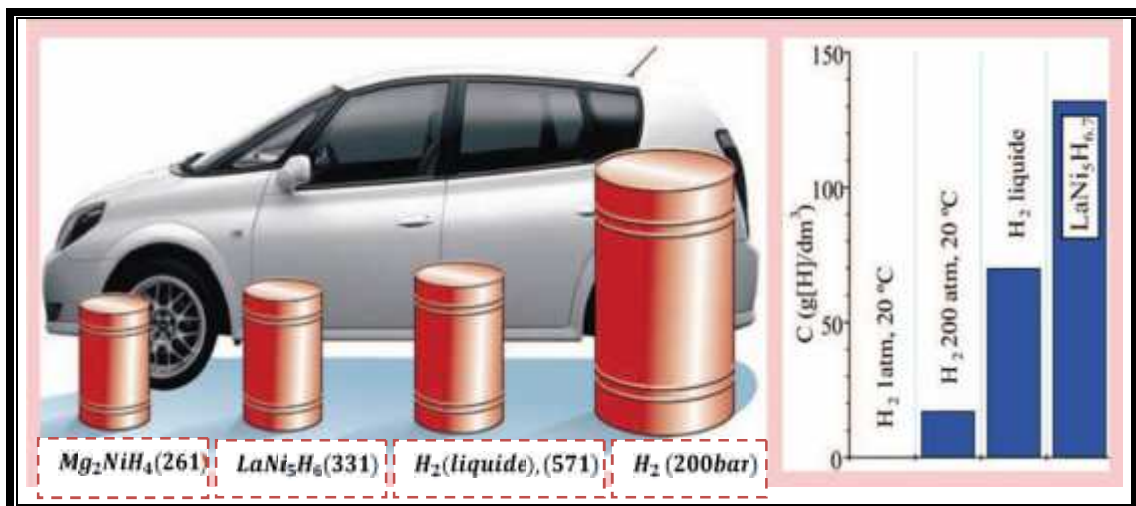


Figure I.1 : Capacités volumiques des différents modes de stockage de l'hydrogène.

La (Figure I.1) montre les capacités volumiques de stockage offertes par ces différentes méthodes. Cette figure met clairement en évidence la relative « faiblesse »

Chapitre I : Généralités sur les hydrures (LiMgH₃, LiBaH₃, NaBeH₃) et le stockage de l'hydrogène

du stockage sous pression et au contraire la relative « force » du stockage solide dans les hydrures métalliques. Toutefois, comme nous allons le voir par la suite, la simple considération de la capacité volumique n'est pas suffisante.

I-1.2 Le stockage solide

L'hydrogène peut être stocké dans les hydrures métalliques ou pérovskites ABH₃, technique qui est déjà connue et utilisée. En effet, l'hydrogène peut réagir de manière réversible avec certains métaux et alliages. L'hydrogène réagit avec différents types de poudres métalliques ce qui crée un stockage solide à basse pression. Les hydrures métalliques ont une densité énergétique proche de celle de l'essence. Le stockage dans les hydrures fait appel à un réservoir rempli de certains métaux (V, Pd, Mg ...) ou de composés intermétalliques (AB_n) avec en général A correspondant à des terres rares (La...), des alcalino-terreux (Mg...) Ou des métaux de transition (Ti, Zr...) et B des métaux de transition (Fe, Ni, Cu...) qui peuvent stocker des atomes d'hydrogène dans leurs réseaux métalliques et créer des liaisons chimiques [2]. Les hydrures pérovskites ABH₃ ont récemment suscité un intérêt considérable à cause de leurs structure cubique ou de la présence d'éléments légers comme le cas du CsCaH₃, RbCaH₃, BaLiH₃, SrLiH₃ [1-3]. Très particulièrement, les phases à base du magnésium Mg tel que MMgH₃ (M = Li, Na, K, Rb, Cs) [4] ont attiré une attention particulière à cause du faible poids et des coûts de fabrication.

Tableau I-1: Comparaison des conditions d'hydruration de différents composés métalliques.

Type	Alliages	Hydrures	Structure	Masse %	P, T
AB ₅	LaNi ₅	LaNi ₅ H ₆	P6/mmm	1.37	2 bar, 298K
AB ₂	ZrV ₂	ZrV ₂ H _{5.5}	Fd3m	3.01	10 ⁻⁴ bar, 323K
AB	FeTi	FeTiH ₂	Pm3m	1.89	5 bar, 303K
A ₂ B	Mg ₂ Ni	Mg ₂ NiH ₄	P6222	3.59	1 bar, 555K
Cubique centré	TiV ₂	TiV ₂ H ₄	BCC	2.6	10 bar, 313K

II-1.3 Utilisation du stockage de l'hydrogène

Aujourd'hui, l'hydrogène est largement utilisé dans l'industrie chimique et pétrochimique pour la synthèse de l'ammoniac, de l'acide sulfurique, du peroxyde d'hydrogène et de l'acide nitrique. Il est aussi utilisé en métallurgie, en électronique, en pharmacologie, en industrie alimentaire dans l'industrie verrière. L'hydrogène peut être utilisé de deux façons [5] :

- Directement comme combustible dans un moteur à combustion interne (avantage est que l'on conserve la technologie et les avantages du moteur à explosion, l'inconvénient est que l'on conserve également le mauvais rendement).
- Indirectement pour produire de l'énergie électrique ou thermique via une pile à combustible (PAC) (**avantage** : un excellent rendement des PAC (> 80%) , **l'inconvénient** le coût des PAC et l'absence de véritable commercialisation grand public).

I-2 Le composé LiMgH₃

Le lithium, le magnésium et l'hydrogène apparaissent au sommet des éléments légers et présentent une variété d'applications à haut rendement spécialement dans le domaine du stockage et de la conversion d'énergie. On pense que le lithium et le magnésium ont des propriétés similaires en raison de leurs situations diagonales sur le tableau périodique. En ce qui concerne la demande pratique de stockage d'hydrogène pour les piles à combustible, de nombreux efforts visent actuellement à explorer des métaux lourds complexes $A_m(MH_4)_n$ ($A = Li, Na; M = Be, B, Al$) , en raison de leur haute capacité de stockage d'hydrogène gravimétrique et volumétrique. De ce point de vue, les phases $LiMgH_3$ ternaires possèdent un grand potentiel. Récemment, les approches ont été étendues aux hydrures à composants multiples, notamment les systèmes $Li-Mg-Na-H$ ou $Li-Mg-B-H$. En mélangeant et en réagissant les hydrures métalliques binaires avec des amides ou des borohydrures, les systèmes complexes subissent diverses réactions concurrentes et atteignent différents produits finaux. Ainsi, le composé de Li-Mg-H peuvent également exister en tant que sous-produits lors des réactions d'hydrures polyphasiques ou comme phases mixtes dans le dopage de Li (ou Mg) dans des hydrures à base de Mg (ou Li). D'autre part, Li, avec Mg, joue un rôle important sur piles rechargeables, Les phases $LiMgH_3$ ordonnées ont un grand potentiel pour répondre aux besoins de stockage de lithium et d'hydrogène et la densité H et Li gravimétrique est de 8,8%, 20,6% pour $LiMgH_3$ [6].

Le $LiMgH_3$ cristallise dans la structure rhomboédrique ($a = b \neq c$) et $\gamma = \delta \neq \alpha$ dont le groupe d'espace $R3CN^0 = 161$. La maille conventionnelle contient 6 molécules $LiMgH_3$ (multiplicité $z = 6$). Les atomes de magnésium sont aux sommets de la maille rhomboédrique en positions (6a) (0,0,0), elle occupe aussi le centre et les sommets de la maille primitif dans une représentation rhomboédrique. Chaque atome de magnésium est

entouré de six atomes d'hydrogène en position (18b) (0.0376,0.3626, 0.5637) formant ainsi un octaèdre autour du magnésium. Le lithium occupe la position (6a) (0,0,0.2887)[6].

Le **Tableau I-2** donne quelques propriétés de la pérovskite $LiMgH_3$ et la **Figure I.2** donne un aperçu sur sa structure cristallographique.

Tableau I-2: Caractéristiques du $LiMgH_3$.

Propriétés	Valeurs
Densité (g/cm ³)	1.202
Masse molaire (g/mole)	34.27
Volume (Å ³)	94.641

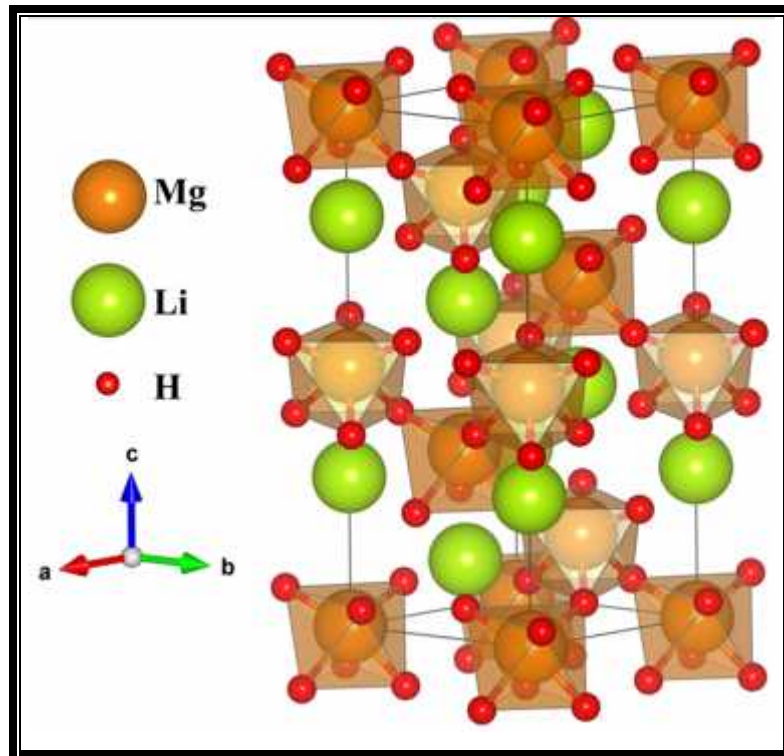


Figure I-2 : Structure rhomboédrique du $LiMgH_3$.

I-3 Le composé LiBaH₃

Les expériences de diffraction des neutrons montrent que le LiBaH₃ cristallise dans une structure cubique anti pérovskite (groupe d'espace est $Pm\bar{3}m$ (N=° 221)) avec un paramètre de maille $a = 4.0228 \text{ \AA}$ confirmant ainsi les résultats antérieurs [7]. La maille conventionnelle contient une seule molécule LiBaH₃ ($z = 1$) ou l'atome de baryum Ba occupe

le centre de la maille cubique (position (1b) (1/2,1/2,1/2)). Chaque atome de baryum est situé au milieu d'un cube octaèdre entouré par 12 atomes d'hydrogène H (position (3c) (0, 1/2,1/2) au milieu d'une arête du cube) **Figure I-3.a**. L'atome de lithium Li occupe les sommets du cube (position (1a) (0,0,0)), elle est entourée de 6 atomes H comme premiers plus proche voisins (nombre de coordination 6) et 8 atomes Ba comme seconde plus proche voisins **Figure I-3.b**. Le **Tableau I-4** donne quelques propriétés de la pérovskite LiBaH₃ et la **Figure I-3** donne un aperçu sur sa structure cubique anti pérovskite.

Tableau I-3 : Caractéristiques du LiBaH₃.

Propriétés	Valeurs
Densité (g/cm ³)	3.757
Masse molaire (g/mole)	147.295
Volume (Å ³)	65.1

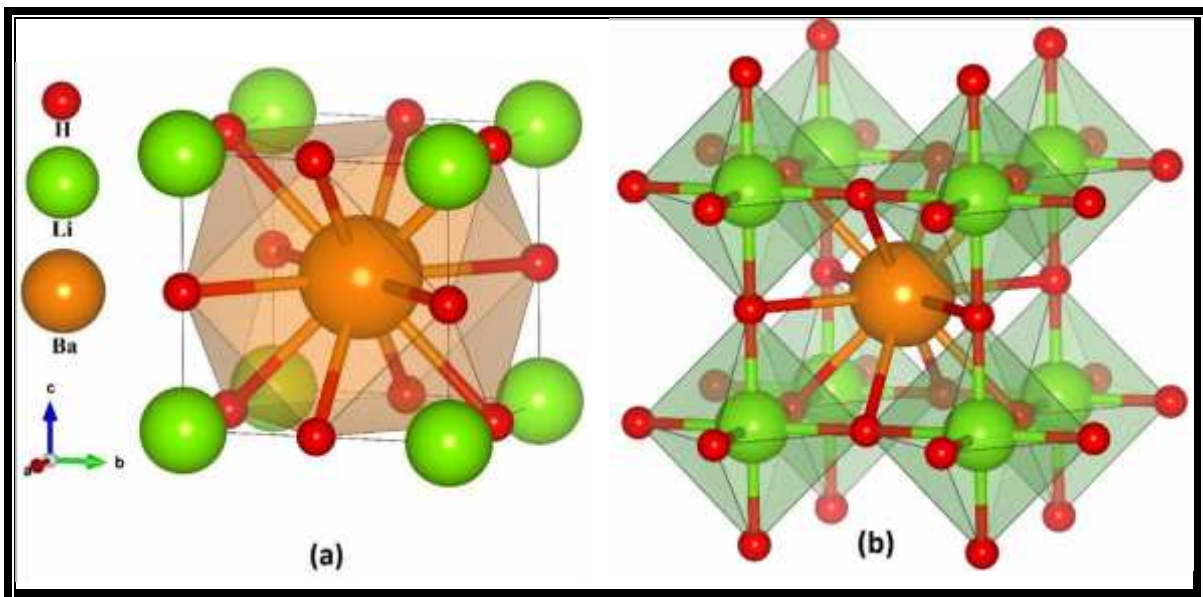


Figure I-3 : Structure cubique anti pérovskite du LiBaH₃.

I-4 Le NaBeH₃

La structure cristalline du NaBeH₃ n'est pas encore identifiée expérimentalement. Selon les calculs d'optimisation structurale avec 24 entrées considérées, la structure cubique de la pérovskite CaTiO₃ et la plus probable (groupe d'espace $\bar{P}3m$ (N=° 221)) avec un paramètre de maille $a = 3.2662 \text{ \AA}$ [4]. C'est en effet la même structure que celle du LiBaH₃ avec une la maille conventionnelle qui contient une seule molécule NaBeH₃ ($z = 1$). Chaque atome de sodium Na est situé au centre d'un cube octaèdre (position (1b) (1/2,1/2,1/2)) et elle est

entouré de 12 atomes d'hydrogène H à une distance de 2.31Å (position (3c) (0, 1/2,1/2)). L'atome de béryllium Be occupe les sommets du cube (position (1a) (0,0,0)), elle est entourée de 6 atomes H comme premiers plus proche voisins (nombre de coordination 6) et 8 atomes Na comme seconde plus proche voisins.

A première vue, les structures cristallographiques du LiBaH₃ et NaBaH₃ sont identiques. Pourtant, une différence majeure entre les deux existe. En effet les positions de l'anion et du cation sont inversées. Le LiBaH₃ est une anti-pérovskite tandis que le NaBeH₃ est une pérovskite. Dans une pérovskite idéale de structure (ABX₃) le rayon atomique du cation en site A est plus important que celui de l'anion en site B. Dans le cas du NaBeH₃, la stabilité de la phase pérovskite dans sa structure cubique est dictée par le facteur de tolérance donné par l'équation (I.1) qui est très proche à 1.

$$F = \frac{R_{Na^+} + R_{H^-}}{\sqrt{2} (R_{Be^{+2}} + R_{H^-})} \quad (I.1)$$

La **Figure I-4** donne un aperçu sur la structure cristallographique du NaBeH₃ et le **Tableau I-4** quelques une ces propriétés.

Tableau I-4 : Caractéristiques du NaBeH₃.

Propriétés	Valeurs
Densité (g/cm ³)	1.6692
Masse molaire (g/mole)	35.026
Volume (Å ³)	34.844

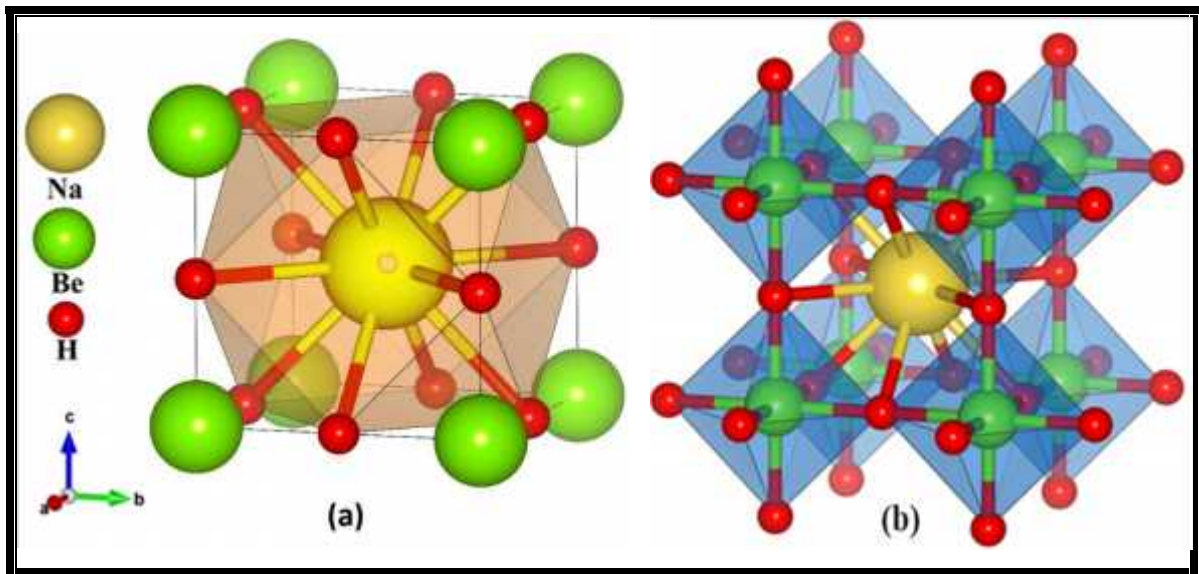


Figure I-4 : Structure pérovskite du composé NaBeH₃.

Chapitre I : Généralités sur les hydrures (LiMgH₃, LiBaH₃, NaBeH₃) et le stockage de l'hydrogène

Références bibliographique du Chapitre I

[1] : Durb in D, Malardie r-Jugroot C. Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle application s. Int J Hydrogen.Energy2013;3 8:14595e 617.

[2] : Stan CI. Thèse présentée à l'Université de Bucarest (2008).

[3]: Durbin DJ, Malardier-Jugroot C, Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications, International Journal of Hydrogen Energy (2013).

[4]: P.Chen, M. Zhu, Mater. Today 11 (2008) 36.

[5]:Cristina Stan, Thèse de doctorat, de l'université de Brodeaux et de l'université Polytechnique de Bucarest, 2008.

[6]: P. Vajeeston, P. Ravindran, H. Fjellvag, new series of high hydrogen content hydrogen-storage materials—A theoretical prediction.

[7]: Nathalie Kunkel, AndriesMeijerink and Holger Kohlmann, Bright yellow and green Eu(II) luminescence and vibronic fine structures in LiSrH₃ , LiBaH₃ and their corresponding deuterides. Royal Society of Chemistry. 2014.

.

Chapitre II

Le cadre théorique

II-1 Introduction

Au début du **XX^{ème}** siècle, les lois de la mécanique classique ne permettaient pas de décrire le comportement de petites particules telles que les électrons [1], les noyaux ou les molécules. Ceux-ci sont en effet régis par les lois de la mécanique quantique qui va permettre de calculer et de prédire les propriétés physiques et chimiques de systèmes atomiques et moléculaires. Ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein de tels systèmes et peuvent être évaluées à l'aide de calculs de dynamique moléculaire, des calculs de mécanique statistique et des calculs de structures électroniques. Ces derniers utilisent divers formalismes mathématiques afin de résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique établies dans ce nouveau cadre.

Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord des généralités quant au traitement quantique non relativiste d'un système composé de plusieurs particules puis nous aborderons les deux grandes familles de calculs quantiques : l'approximation de Hartree-Fock et le traitement de la corrélation électronique d'une part, et la théorie de la fonctionnelle de la densité d'autre part.

II-2. Equation de Schrödinger

Le calcul de l'énergie totale d'un système composé d'ions et d'électrons en interaction est obtenu dans le cas général par la résolution de l'équation de Schrödinger[2], des états stationnaires :

$$\mathbb{E}(\{r_i\}, \{R_I\}) = E\mathbb{E}(\{r_i\}, \{R_I\}) \quad (\text{II.1})$$

C'est une équation aux valeurs propres, dont est l'opérateur Hamiltonien, \mathbb{E} représente une fonction d'onde du système qui dépend des coordonnées des noyaux et des électrons, et E est l'énergie totale du système. $\{r_i\} = r_1, r_2, \dots, r_{N_e}$, représente l'ensemble des coordonnées des électrons et $\{R_I\} = R_1, R_2, \dots, R_N$, représente l'ensemble des coordonnées des noyaux. L'Hamiltonien de ce système cristallin à la forme suivante :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \quad (\text{II.2})$$

Où

T_e : est l'énergie cinétique d'électrons.

T_N : est l'énergie cinétique des noyaux.

V_{ee} : est l'énergie potentielle d'interaction entre électrons.

V_{eN} : est l'énergie potentielle de l'attraction coulombienne entre électrons et noyaux.

V_{NN} : est l'énergie potentielle due à la répulsion entre noyaux.

Dans ce qui suit, on utilisera les unités atomiques qui sont résumées dans le **Tableau II-1**

Tableau II-1 : Les unités atomiques.

Grandeurs	Symbole	Unité SI	Unité atomique (u.a)
Masse de l'électron	m_e	$9,109 \cdot 10^{-31}$ kg	1 u.a
Charge de l'électron	e	$-1,022 \cdot 10^{-19}$ C	1 u.a
Moment cinétique		$1,064 \cdot 10^{-34}$ J.S	1 u.a
Longueur (le rayon de Bohr)	$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar}{m_e e^2}$	$0,52918 \cdot 10^{-10}$ m	1 u.a = 1 Bohr
Energie (Hartree)	$E_0 = \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2}$	$4,3598 \cdot 10^{-18}$ J	1 u.a = 1 Hartree

Une solution exacte de l'équation (II.1) est impossible dans le cas de systèmes à plusieurs électrons. Il est donc nécessaire de mettre en œuvre des méthodes pour de rendre possible l'obtention d'une solution approchée.

II-2-1. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation proposée par Born et Oppenheimer [3], vise à simplifier l'équation de Schrödinger. Cette approximation est basée sur la très grande différence en masse des noyaux et des électrons. De ce fait, une première bonne approximation consiste à considérer que les électrons dans une molécule se déplacent dans le champ de noyaux fixes. De ce fait, l'énergie cinétique des noyaux devient nulle $T_N = 0$ et celle de l'interaction entre les noyaux devient constante $V_{NN} = \text{constante}$. L'Hamiltonien H du système s'écrit alors :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \tag{II.3}$$

La solution de l'équation de Schrödinger avec cette Hamiltonien :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \tag{II.4}$$

N'est que la fonction d'onde électronique décrivant le mouvement des électrons dans le champ des noyaux :

$$\Psi_e = \Psi_e(\{r_i\}, \{R_I\}) \tag{II.5}$$

Même si cette approximation simplifie grandement l'équation (II.1) en découplant le mouvement des électrons de celui des noyaux, l'équation (II.4) ne peut toujours pas être résolue

de manière exacte à cause du caractère poly-électronique de la fonction d'onde du système d'électrons en interaction, il faut donc appliquer d'autres simplifications.

II-2.2 Approximation de Hartree et Hartree- Fock

Une seconde approximation vient compléter celle de Born-Oppenheimer proposée par Hartree. L'idée est de supposé que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres. Cela revient à dire que la probabilité de trouver l'électron de coordonnée r_1 dans l'orbitale 1 est indépendante de celle des autres électrons. Alors la fonction d'onde électronique peut être écrite sous forme de produit d'ondes mono électronique [4] :

$$\Psi(\{r_i\},\{R_I\}) = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2)\dots\Psi_{N_e}(r_{N_e}) \tag{II.6}$$

Et les équations du système à résoudre seront données par :

$$H_H\Psi_i(r_i) = \epsilon_i\Psi_i(r_i) \tag{II.7}$$

L'algorithme général suivit pour résoudre ces équations est dit auto cohérent ou SCF (self consist Field).

Cependant, cette approximation qui repose sur l'hypothèse des électrons indépendants et qui néglige l'interaction des électrons avec les états de spins, n'empêche pas deux électrons d'occuper le même état quantique. Cela viole le principe d'exclusion de Pauli, selon lequel, la fonction d'onde du système de fermions doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules.

Pour corriger tout ça, Hartree et Fock ont proposé d'exprimer la fonction d'onde multiélectronique sous forme d'un déterminant de Slater :

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_2(r_1) & \dots & \varphi_N(r_1) \\ \varphi_1(r_2) & \varphi_2(r_2) & \dots & \varphi_N(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(r_N) & \varphi_2(r_N) & \dots & \varphi_N(r_N) \end{vmatrix} \tag{II.8}$$

Où chaque fonction d'onde $\varphi_i(r_i)$ est dite spin orbital, car elle est composée de deux parties : une fonction d'orbitale spatial et l'autre est une fonction de spin (up ou down), et $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation.

Cette manœuvre respecte la nature des électrons (fermions), alors le principe de Pauli est respecté. Le déterminant de Slater est déterminé en utilisant le principe variationnel.

L'application de l'hamiltonien sur la fonction d'onde donne l'énergie de Hartree -Fock :

$$E_{HF} \xi_i(r_i) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 + v_{eN}(r_i) + \sum J_j - K_j \right) \xi_i(r_i) \quad (\text{II.9})$$

L'opérateur entre parenthèses est l'opérateur de Fock dans lequel le terme $\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2$ correspond à l'énergie cinétique de l'électron i . L'opérateur $v_{eN}(r_i)$ décrit le potentiel électrostatique entre cet électron et le(s) noyau(x). L'opérateur J_j ou opérateur coulombien représente le potentiel moyen créé par les autres électrons et K_j , l'opérateur d'échange, la correction à ce potentiel due à l'antisymétrie.

$$J_j \xi_i(r_i) = \int \xi_j^*(r) \frac{1}{|r - r_i|} \xi_j(r) dr \quad (\text{II.10})$$

$$K_j \xi_i(r_i) = \int \xi_j^*(r) \frac{1}{|r - r_i|} \xi_i(r) dr \quad (\text{II.11})$$

La différence entre ces deux termes est l'énergie potentielle de Hartree-Fock :

$$V_{HF}(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_{j>i}^{Ne} [J_j(\vec{r}_i) - K_j(\vec{r}_i)] \quad (\text{II.12})$$

La méthode de Hartree-Fock est une approximation de champ moyen à particules indépendantes. L'opérateur de Fock dépend explicitement de ses solutions. La méthode de résolution la plus utilisée est la méthode du champ auto-cohérent. Il s'agit d'une méthode itérative où l'opérateur de Fock est mis à jour à chaque itération avec les spins orbitaux calculés à l'itération précédente.

II-3 La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) :

II-3.1 Introduction:

C'est une des méthodes quantiques les plus employées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la détermination des grandeurs physiques et quantiques d'un système. Le but des méthodes DFT est de trouver une fonctionnelle permettant de connecter la densité avec l'énergie. Les premières bases de la DFT ont été données en 1964 par Hohenberg et Kohn, qui ont démontré la possibilité de calculer les propriétés d'un système à l'aide de la densité électronique. Ensuite, dans leur formalisme, Kohn et Sham ont rendu possible les applications de la DFT. Ils font intervenir une fonctionnelle dite d'échange-corrélation qui modélise l'énergie d'échange-corrélation, partie critique des calculs DFT.

Dans cette partie, nous rappellerons les théorèmes de Hohenberg et Kohn, le principe de la méthode de Kohn et Sham, et nous parlerons des différentes méthodes d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation.

II-3.2 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [2].

Théorème 1 :

« Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $v_{ext}(\mathbf{r})$, le potentiel $v_{ext}(\mathbf{r})$ est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité $n_0(\mathbf{r})$ de la particule dans son état fondamental. ».

Ce théorème de Pierre Hohenberg et Walter Kohn montre que la densité électronique est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système. Comme cela a été démontré initialement par Hohenberg et Kohn, en raison de la correspondance biunivoque existant entre le potentiel externe $v_{ext}(\mathbf{r})$ et la densité électronique $n_0(\mathbf{r})$ L'expression de l'Hamiltonien électronique est:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} + v_{ext}(r_i) \quad (II.13)$$

$v_{ext}(\mathbf{r}_i)$:Potentiel externe de l'électron.

$n(\mathbf{r})$:La densité électronique. Elle est égale à N, le nombre total des électrons, lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\int_0^\infty n(r) dr = N \quad (II.14)$$

L'énergie totale du système peut s'écrire comme la somme de trois fonctionnelles : celle de l'énergie potentielle noyau-électron, de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle électron-électron.

$$E[n(r)] = \langle H | \langle = V_{Ne}[n(r)] + T_e[n(r)] + V_{ee}[n(r)] \quad (II.15)$$

En posant :

$$V_{Ne}[n(r)] = \int n(r) v_{ext}(r) dr \quad (II.16)$$

$$T_e[n(r)] + V_{ee}[n(r)] = F[n(r)] \quad (II.17)$$

La fonctionnelle d'énergie s'écrit alors :

$$E[n(r)] = \int n(r) v_{ext}(r) dr + F[n(r)] \quad (II.18)$$

Où $F[n(r)]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn et qui regroupe tout les termes indépendants du potentiel externe. Cette fonctionnelle contient l'énergie cinétique électronique et l'énergie potentielle répulsive électron-électron.

Théorème 2 :

« Il existe une fonctionnelle universelle $E(n)$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $n(r)$ valide pour tout potentiel externe $v_{ext}(r)$ Pour chaque $v_{ext}(r)$ particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité $n(r)$ qui lui est associée correspond à la densité exacte $n_0(r)$ de l'état fondamental. ».

Ce second théorème montre que l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la densité, et que pour tout potentiel extérieur, la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental.

Soit une densité n telle que : $n(r) \geq 0$ et $\int_0^\infty n(r) dr = N$

Alors

$$E[n(r)] > E_0 \quad (II.19)$$

Ce deuxième théorème peut être énoncé de la façon suivante : L'énergie associée à toute densité d'essai satisfaisant aux conditions aux limites, et à un potentiel $v_{ext}(r)$, est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental.

Remarque :

Ce théorème se base sur le principe variationnel analogue à celui proposé dans l'approche de Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde, mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique :

$$\frac{\partial E[n(r)]}{\partial n} = 0 \quad (II.20)$$

II-2.3 Les équations de Kohn-Sham

La théorie de Kohn-Sham [5] est basée sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la densité de l'état fondamental d'un système de N particules en interaction par un système auxiliaire constitué de particules indépendantes. Le système réel constitué d'électrons en interaction est remplacé par un ensemble de particules fictives et indépendantes évoluant dans un

potentiel effectif. Toutes les interactions à N corps étant contenues dans une fonctionnelle d'échange et de corrélation dépendant de la densité électronique donnée par :

$$n(r) = \sum_{i=1}^n |\Psi_i(r)|^2 \quad (II.21)$$

Où : $\Psi_i(\mathbf{r})$ Est la fonction d'onde du $i^{\text{ème}}$ électron.

On utilise le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E[n(r)]$.

$$E[n(r)] = T_{\text{fictif}}[n(r)] + V_H[n(r)] + \int n(r)v_{\text{ext}}(r)dr + V_{xc}[n(r)] \quad (II.22)$$

$$E[n(r)] = T_{\text{fictif}}[n(r)] + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} drdr' + \int n(r)v_{\text{ext}}(r)dr + V_{xc}[n(r)] \quad (II.23)$$

Avec :

$$V_H = \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} drdr' : \text{est l'énergie de Hartree.}$$

$V_{xc}[n(r)]$ Le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation.

T_{fictif} : est l'énergie cinétique de l'état fondamentale de notre système fictif.

Alors on peut écrire les équations de Kohn-Sham :

$$H_{KS}\Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \quad (II.24)$$

$$(T_{\text{fictif}} + V_H + V_{xc} + v_{\text{ext}})\Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \quad (II.25)$$

II-3.4 Approximations pour le terme d'échange et de corrélation

A ce niveau, la DFT reste une théorie exacte ou aucune approximation n'est appliquée. Seulement, le terme d'échange et de corrélation s'avère problématique. Nous arrivons donc à l'objectif premier de la DFT : trouver une expression de la fonctionnelle d'échange –corrélation. Actuellement les fonctionnelles les plus utilisées sont choisies par trois types.

II-3.4.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation la plus répandue pour calculer le terme d'échange et corrélation est l'approximation de la densité locale, ou LDA [6], L'idée est de considérer le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point r . Cette approximation est à la base de toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation modernes et peut-être définie comme suit :

$$E_{xc}^{LDA}[n(r)] = \int n(r)v_{xc}[n(r)]dr \quad (II.26)$$

Où :

$E_{xc}^{LDA}[n, r]$: est l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme, où le terme $\epsilon_{xc}[n, r]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électron uniforme de densité n, r . De plus, $\epsilon_{xc}[n, r]$ peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation:

$$v_{xc}[n(r)] = v_x[n(r)] + v_c[n(r)] \quad (II.27)$$

Le terme d'échange, communément appelé "échange de Dirac" (symbolisé par S du fait que cette expression fut reprise par Slater) est connu exactement :

$$v_x^s[n(r)] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3n(r)}{f} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (II.28)$$

La partie corrélation $\epsilon_c[n, r]$ ne peut être exprimée de manière exacte.

II-3.4.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Cette méthode consiste à introduire le gradient de la densité dans la description des effets d'échange et de corrélation. Alors que la méthode LDA est locale par la considération d'une densité équivalente à celle d'un gaz homogène, on incorpore ici des éléments non-locaux. En effet, le gradient de la densité permet de prendre en compte la variation de la densité au voisinage de chaque point. On écrit donc [7] :

$$E_{xc}^{GGA}[n(r)] = \int v_{xc}[n(r), \nabla n(r)] n(r) dr \quad (II.29)$$

Plusieurs fonctionnelles de ce type existent parmi lesquelles PW91 (Perdew et Wang), PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof), PBESol (version améliorée pour la description des de la géométrie d'équilibre des systèmes compactes) et WC (Wu et Cohen).

II-3.4.3 Les fonctionnels hybrides

La troisième génération de fonctionnelles est celle des fonctionnels hybrides. En 1993, Becke a montré que si une fraction d'énergie d'échange de Hartree Fock (HF) exacte était réintroduite [8], il y avait une amélioration significative de la précision des résultats DFT, en particulier la prédiction des gaps des semi-conducteurs. Dans ce cadre il a montré que la fonctionnelle d'échange corrélation peut être corrigée par une combinaison linéaire d'un système de référence Kohn-Sham purement non interagissant avec un système réel totalement interagissant.

II-4 Les systèmes périodiques et théorème de Bloch

II-4.1 Les systèmes périodiques

La description des réseaux cristallins est basée sur l'hypothèse que les atomes sont positionnés de manière régulière et périodique et forment une structure qui se répète périodiquement dans les trois directions de l'espace et d'une façon infinie. Le potentiel cristallin agissant sur les électrons possède la périodicité du réseau [9] :

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}) \quad (\text{II.30})$$

Où $\vec{R} = l_1 \vec{a} + l_2 \vec{b} + l_3 \vec{c}$ est le vecteur de translation du réseau direct, avec $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ et \mathbf{a}_3 vecteurs unitaires déterminant la périodicité du réseau dans les trois directions de l'espace, et l_1, l_2 et l_3 sont des entiers. Notamment, la densité électronique et le potentiel effectif de Kohn-Sham sont ainsi périodiques et ont \mathbf{R} comme vecteur de translation :

$$n(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = n(\mathbf{r}) \quad (\text{II.31})$$

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.32})$$

En conséquence, l'Hamiltonien électronique et toutes les quantités physiques décrivant le système périodique sont également caractérisés par l'invariance translationnelle du réseau dans la mesure où l'opérateur Hamiltonien commute avec les opérateurs qui génèrent des translations à travers les points du réseau. Les équations de Kohn-Sham étant vérifiées dans tout l'espace, une fonction d'onde $\varphi_i(\mathbf{r})$ doit dépendre de cette périodicité.

II-4.2 Théorème de Bloch

Le théorème de Bloch [10] illustre cette invariance du système par symétrie de translation, la fonction d'onde est alors écrite comme le produit d'une fonction périodique, u_j^k propre au réseau, et d'une onde plane, qui traduit la translation de réseau.

$$\{\psi_j^k(\vec{r}) = u_j^k(\vec{r}) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} \quad (\text{II.33})$$

$$u_j^k(\vec{r}) = \sum_G \tilde{u}(\vec{G}) e^{i(\vec{G} \cdot \vec{r})} \quad (\text{II.34})$$

Dans ces expressions, les vecteurs \vec{G} et \vec{k} sont définis dans l'espace réciproque au sein de la première zone de Brillouin. Le vecteur d'onde \vec{k} est un nombre quantique, propre aux orbitales de Bloch. La résolution des équations de Kohn et Sham au sein d'un système périodique se fait nécessairement pour un nombre fini de points \vec{k} obtenu par un échantillonnage de la ZB qui permet de reproduire fidèlement sa symétrie.

II-5 Méthodes de calcul des structures électroniques des solides

II-5.1 Méthodes des ondes planes

Cette méthode constitue la base d'un ensemble de méthodes dites des ondes planes telles que la méthode des ondes planes orthogonalités et celle des ondes planes augmentées.

Pour résoudre l'équation de Schrödinger $H\mathbb{E} = E\mathbb{E}$, en tenant compte de la périodicité du réseau cristallin, on choisit une forme particulière de la fonction d'onde établie par Bloch.

$$\mathbb{E}_k(r) = U_k(r) \exp(ikr) \quad (\text{II.35})$$

Pour le calcul de la relation de dispersion $E_n(k)$ la connaissance de l'expression décrivant le potentiel cristallin est nécessaire. D'autre part, ce calcul exige que le nombre d'ondes planes utilisées soit suffisamment grand, sans quoi, on obtient une faible convergence [11].

II-5.2 Les pseudo-potentiels

L'approche du pseudo-potentiel est basée sur le fait qu'une grande majorité des propriétés physiques et chimiques des matériaux ne dépendent que du comportement des électrons de valence. En effet, dans un atome seuls les électrons de périphériques (en petit nombre) contribuent à la formation des liaisons chimiques alors que les électrons de cœur (en grand nombre) sont eux fortement liés au noyau atomique et donc peu sensible à l'environnement proche de l'atome. La distribution des électrons de cœur peut donc être considérée comme pratiquement inchangée même lorsque l'atome est placé dans un environnement différent de celui de l'atome isolé. C'est sur cette propriété que se fonde l'approximation dite du cœur gelé. Parmi les méthodes exploitent cette approximation, celle du pseudo potentiel qui consiste à remplacer les électrons du cœur par un pseudo potentiel dans le quelle sont plongés les électrons de valence. L'avantage de cette approximation est que le nombre d'électron apparaissant de manière explicite dans les calculs (et donc le nombre d'équation à résoudre) s'en trouve fortement

réduit ; seuls les électrons de valence sont pris en compte (à titre d'exemple, pour un cristal de 100 atomes de silicium on passe de 1 400 à 400 électrons)[12].

II-6 Code de calcul : CASTEP

Originellement développé à l'université de Cambridge en Grande Bretagne, CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package) est un code qui emploie la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour simuler les propriétés des solides, les interfaces et les surfaces pour une large gamme de classes de matériaux. CASTEP exploite l'approche des ondes planes et la méthode du pseudo potentiel pour le calcul de l'énergie totale, des constantes réticulaires, de la géométrie moléculaire et les propriétés structurales, des structures de bande et des densités d'états est... Les versions parallèles effectives du code sont aussi disponibles pour simuler de grands systèmes qui contiennent des centaines d'atomes [13].

II-7 Les propriétés élastiques

II-7.1 Introduction

L'élasticité des solides est la réponse du matériau aux sollicitations appliquées, ces sollicitations peuvent provoquer des déformations réversibles (retour à l'état initial). La loi de Hooke qui s'applique seulement aux faibles déformations établit que dans un solide élastique, la déformation est proportionnelle à la contrainte. Les forces sont décrites par des tenseurs appelés tenseurs des contraintes. Les réponses sont appelées déformations qui sont données aussi par des tenseurs. Pour de petites contraintes, le rapport contrainte/déformation (module élastique) est constant, car la déformation se trouve dans le domaine linéaire [14].

II-7.2 Tenseur des constants élastiques

Les propriétés élastiques jouent un rôle important en fournissant des informations précieuses sur les contraintes entre les plans atomiques adjacents. Le caractère anisotrope des contraintes et la stabilité structurale sont souvent définies par les constantes élastiques C_{ij} . Ces constantes sont des grandeurs macroscopiques reliant, dans les solides homogènes, les contraintes aux déformations. Le nombre de constantes élastiques indépendantes nécessaires dépend de la symétrie du réseau cristallin (réseaux de Bravais et le groupe d'espace), il croît si la symétrie est réduite. Le nombre est de 21 pour le triclinique, car le dernier contient seulement une seule opération de symétrie et devient 3 pour le système cubique car il contient 48 opérations de symétrie (le plus grand nombre des opérations par rapport aux autres systèmes).

Tableau II-2: Tenseur des constantes élastiques pour le système cubique et le système trigonal.

Cubique	Trigonal
$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix}$	$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ C_{14} & -C_{14} & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & C_{56} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{56} & C_{66} \end{bmatrix}$

II-7.3 Stabilité mécanique

Un système est mécaniquement stable si son tenseur des constantes élastiques est défini positif. Les critères de stabilité qui en découlent de cette condition pour le système cubique et trigonal sont donnés dans le tableau suivant:

Tableau II-3: Conditions de stabilité mécanique pour le système cubique et trigonal.

Cubique	Trigonal
$\begin{cases} C_{11} > 0 \\ C_{44} > 0 \\ C_{11} > C_{12} \\ C_{11} + 2C_{12} > 0 \end{cases}$	$\begin{cases} C_{44} > 0 \\ C_{11} > C_{12} \\ (C_{11} + 2C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2 \end{cases}$

II-7.4 Grandeurs élastiques et modules d'élasticité

Plusieurs grandeurs élastiques peuvent être calculées à partir du tenseur des constantes élastiques d'un matériau. Ici on donne :

B : Le module de compressibilité est une caractéristique d'un corps, définissant sa variation relative de volume sous l'effet d'une pression appliquée. C'est une valeur très grande pour les gaz, faible pour les liquides et très faible pour les solides usuels.

G : Le module de cisaillement est une grandeur physique intrinsèque à chaque matériau et qui intervient dans la caractérisation des déformations causées par des efforts de cisaillement.

E : Le module de Young est la contrainte mécanique qui engendrerait un allongement de 100 % de la longueur initiale d'un matériau (il doublerait donc de longueur), si l'on pouvait l'appliquer

réellement : dans les faits, le matériau se déforme de façon permanente, ou se rompt, bien avant que cette valeur ne soit atteinte. Le module de Young est la pente initiale de la courbe de déformation-contrainte.

ν : Le coefficient de Poisson (aussi appelé coefficient principal de Poisson) permet de caractériser la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué.

Le **Tableau II-4** donne les expressions de ces modules en fonction des constantes élastiques pour les systèmes cubiques et trigonaux.

Tableau II-4: Les modules élasticités en fonction des constantes élastique pour un système cubique et trigonal.

Grandeur	Cubique	Trigonal
G_R	$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}}$	$G_R = \left(\frac{5}{2}\right) \left[\frac{((C_{11} - C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2)C_{44}C_{66}}{[3B_V C_{44}C_{66} + (C_{11} + C_{12})C_{33} - C_{13}^2(C_{44} + C_{66})]} \right]$
G_V	$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5}$	$G_V = \left(\frac{1}{30}\right)(C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{44} + 12C_{66})$
G_H	$G_H = \frac{1}{2}(G_V + G_R)$	$G_H = \frac{1}{2}(G_V + G_R)$
B_V	$B_V = (C_{11} + 2C_{12})/3$	$B_V = \frac{1}{9}[2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}]$
B_R	$B_R = (C_{11} + 2C_{12})/3$	$B_R = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 / C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}$
B_H	$B_H = \frac{1}{2}(B_V + B_R)$	$B_H = \frac{1}{2}(B_V + B_R)$

Le module de Young et le coefficient de poisson sont calculés par les relations suivantes :

$$E = \frac{9GB}{3B + G} \tag{II.36}$$

$$\nu = \frac{(3B - 2G)}{(6B + 2G)} \tag{II.37}$$

II-7.5 La température de Debye

La température de Debye est un paramètre fondamental important lié à plusieurs propriétés physiques telles que la chaleur spécifique, la température de fusion et l'énergie de vibration à point zéro.

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4f} \left(\frac{N_A \dots}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} v_m \tag{II.38}$$

\hbar est la constante du Planck. k est la constante du Boltzmann. N_A est le nombre de l'Avogadro. n est le nombre d'atomes par unité de volume, M est la masse moléculaire par unité de la volume, La densité $\dots = \left(\frac{M}{V} \right)$, \dots est la densité volumique.

La vitesse d'onde moyenne du son v_m est donnée par l'équation suivante :

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \tag{II.39}$$

$$v_l = \left[\frac{3B + 4G}{3\dots} \right]^{\frac{1}{2}} \tag{II.40}$$

$$v_t = \left[\frac{G}{\dots} \right]^{\frac{1}{2}} \tag{II.41}$$

V_l : La vitesse de propagation des ondes longitudinale.

V_t : La vitesse de propagation des ondes transversale.

V_m : La vitesse de propagation des ondes moyenne.

II-7.6 Anisotropie du comportement élastique

L'anisotropie du comportement élastique se traduit mécaniquement par une dépendance de la réponse élastique vis-à-vis de la direction de sollicitation. Elle est décrite à l'aide de l'indice d'anisotropie universel qui s'exprime en fonction des modules B_V, B_R, G_V et G_R , il est donné par [15].

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \tag{II.42}$$

Une valeur nulle de A^U indique un comportement isotrope des propriétés élastiques du matériaux, tandis qu'une valeur plus élevée indique un degré élevé d'anisotropie élastique.

La représentation 3D de la dépendance directionnelle des modules d'élasticité est une autre manière qui permet de quantifier l'anisotropie du comportement élastique. Elle consiste à

représenté la grandeur élastique en fonction de la direction de sollicitation sous forme d'une surface 3D. Le module du vecteurs position de chaque point de cette surface est une mesure de la grandeur élastique dans la direction de la contrainte donnée par les cosinus directeur du vecteur en question. Une surface parfaitement sphérique correspond à un comportement isotrope de la grandeur considérée, tandis que toute déviation de la forme sphérique indique un certain degré d'anisotropie.

La dépendance directionnelle du module de Young E et de la compressibilité linéaire s pour les cristaux ayant une symétrie cubique ou trigonal est décrite par les relations suivantes [17] :

❖ Pour un système cubique :

$$E = \left[S_{11} - 2(S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2} S_{44})(l_1^2 l_3^2 + l_2^2 l_3^2 + l_3^2 l_1^2) \right]^{-1} \quad (II.43)$$

$$s = S_{11} + 2S_{12} \quad (II.44)$$

❖ Pour un système Trigonal :

$$E = (1 - l_3^2)^2 S_{11} + l_3^4 S_{33} + l_3^2 (1 - l_3^2)(2S_{13} + S_{44}) + 2l_2 l_3 (3l_1^2 - l_2^2) S_{14} \quad (II.45)$$

$$s = (S_{11} + S_{12} + S_{13}) - (S_{11} + S_{12} - S_{13} - S_{33}) l_3^2 \quad (II.46)$$

Ou S_{ij} sont les constants de souplesse du matériau, et l_i sont des cosinus directeurs de la direction de sollicitation donnée en coordonnées sphériques par :

$$\begin{cases} l_1 = \cos(\xi) \sin(\eta) \\ l_2 = \sin(\xi) \sin(\eta) \\ l_3 = \cos(\eta) \end{cases} \quad (II.47)$$

Chaque point de cette surface $M(x, y, z)$ possède comme coordonnée :

$$\begin{cases} x = E.l_1 \\ y = E.l_2 \\ z = E.l_3 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = E.\sin(\eta) \cos(\xi) \\ y = E.\sin(\eta) \sin(\xi) \\ Z = E.\cos(\eta) \end{cases} \quad (II.48)$$

II-8 Conclusion

Ce chapitre relate les principaux fondements de la DFT et les différentes approximations utilisées pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation. La DFT utilise les équations de la mécanique quantique pour développer un modèle auto-cohérent de résolution de l'équation de Schrödinger à l'état fondamental. A la fin de ce chapitre, nous avons abordé quelques généralités sur les propriétés élastiques des solides.

Références bibliographique

- [1]: L. de Broglie, Ann. Physik 3, 22 (1925).
- [2]: P. Hohenberg and W. Kohn Inhomogeneous Electron Gas Phys. Rev. 136: B, 864 (1964).
- [3]: M. Born, J. R. Oppenheimer. Ann Phys.87, (1927) 457.
- [4]: D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [5]: W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A. 140, 1133 (1965).
- [6]: D. M. Ceperley and B. J. Adler, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [7]: J. P. Perdew and K. Burke, Int. J. Quant. Chem 57, 309 (1996).
- [8]: Guillemoles. J. F, Lusson. A, Cowache. P, Massaccesi. S, Vedel. J, Lincot. D. Advanced Material, 6, (1994), 379.
- [9]: Mr. Haddadi Khelifa: « Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type $XN\text{Ca}_3$ », Thèse de Doctorat, Université de SeTIF, 24/04/201
- [10]: P. Kiréev. La physique des semiconducteurs. 2 édition, édition Mir. Moscou, (1975)
- [11]: Gerald Bastard, Wavemechanics applied to semiconductor heterostructures, Les éditions de physique, paris, (1988).
- [12]: M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias and J.D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. 64, 1045 (1992).
- [13]: M. D. Segall, Philip J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark and M. C. Payne. Condens. Matter 14; 2717-2744 (2002).
- [14]: Mr : Chihi Tayeb: « Contribution à l'étude des nitrures à base de métaux de transition des groupes IV et V: phases stables et métastables », Thèse de Doctorat, Université de SeTIF,
- [15]: Shuai, Yong Sun, Yong-Hua Duan, Bo Huang, Ming-Jun Peng, Journal of Alloys and Compounds 630 (2015) 202-208.
- [16]: T. Joelsson, L. Hultman, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 131922.
- [17]: J. F. Nye, Physical properties of crystal, Oxford University Press, Oxford, 1957.

Chapitre III

Résultats et discussions

III-1 Introduction

Cette partie est consacrée à l'étude des propriétés structurales, élastique et électroniques de quelques d'hydrures susceptibles d'être utilisés dans des applications de stockage de l'hydrogène. Il s'agit d'hydrures intermétalliques ternaires (LiBaH_3 , LiMgH_3 et NaBeH_3) qui par ailleurs sont connus pour avoir des propriétés physiques intéressantes inexploitées. Les résultats des calculs ab-initio obtenus dans cette étude sur les propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés ternaires (LiBaH_3 , NaBeH_3 et LiMgH_3) seront donc présentés et discutés.

III-2 Détails des calculs et paramètres d'entrée

Dans un approche DFT et en utilisant le formalisme du pseudo-potentiel et des ondes planes implémentés dans le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package)[1], les propriétés structurales, élastiques et électroniques des hydrures ternaires LiBaH_3 , LiMgH_3 et NaBeH_3 ont été explorées. L'interaction électron-ion est décrite par un pseudo potentiel a norme conservé (OTFG : Generated On The Fly). Les états traités comme états de valence sont données dans le **Tableau III-1**. L'énergie d'échange et de corrélation est décrite dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) en utilisant la nouvelle fonctionnel Perdew-Burk-Ernzerhof solide (PBESol) [2]. Cependant, étant donné l'horrible tendance de la GGA à sous-estimer la contribution de l'échange, nous avons adopté le formalisme des fonctionnels hybrides de type Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06), traitant de manière exacte la contribution de l'échange à l'énergie totale. Cela permettent générale une meilleure prédiction des propriétés électroniques des systèmes étudiés. Les paramètres d'entrée pour les LiBaH_3 , LiMgH_3 et NaBeH_3 sont regroupés dans le **Tableau III-1**.

Tableau III-1 : Les paramètres de la maille, le groupe d'espace et les nombre atomiques du LiBaH_3 , NaBeH_3 et LiMgH_3 .

Composé	Paramètre (Å)	Angle	Groupe d'espace	Le nombre atomique (Z)	Etats de valence
LiBaH_3	a=4.0228 [3]	r = s = x = 90	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}, \text{N}^0 221$	Li=3 Ba=56 H=1	Li = $1s^2 2s^1$ Ba = $6s^2$ H = $1s^1$
NaBeH_3	a=3.2662 [4]	r = s = x = 90	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}, \text{N}^0 221$	Na=11 Be=4 H=1	Na = $3s^1$ Be = $1s^2 2s^2$ H = $1s^1$
LiMgH_3	a= 4.958[5] c=13.337[5]	r = s = 90 x = 120	$\text{R}3\text{CN}^0 = 161$	Li=3 Mg=12 H=1	Li = $1s^2 2s^1$ Mg = $3s^2$ H = $1s^1$

III-3 Tests de convergence

Nous avons commencé tout d'abord par une étude de convergence, dans laquelle le paramètre de coupure E_{cut} qui contrôle la taille des bases d'ondes planes puis le nombre de points spéciaux utilisé dans l'échantillonnage de la zone de Brillouin ont été optimiser afin de réduire le temps nécessaire pour accomplir une bonne précision.

III-3.1 Choix de la taille de base des fonctions d'ondes (énergie cut-off)

L'influence de l'énergie de coupure sur la taille de la base d'ondes planes sur laquelle sont développées les fonctions d'ondes électroniques joue un rôle très important. En effet, les calculs deviennent plus précis avec les bases de plus grande taille mais le temps de convergence des calculs est plus important. Il faut donc trouver une base de taille raisonnable. On dit qu'il y a une bonne convergence si l'énergie totale atteint un plateau en fonction de l'énergie de coupure.

Dans cette étude une convergence satisfaisante $\left(\frac{E_f - E_i}{E_f} \leq 10^{-7}\right)$ est obtenue a $E_{cut} = 900$ eV dans le

cas des composés LiBaH_3 , LiMgH_3 et $E_{cut} = 1000$ eV pour NaBeH_3 . L'évolution de l'énergie totale de la maille en fonction de l'énergie cinétique de coupure est représentée dans la **Figure III-1**.

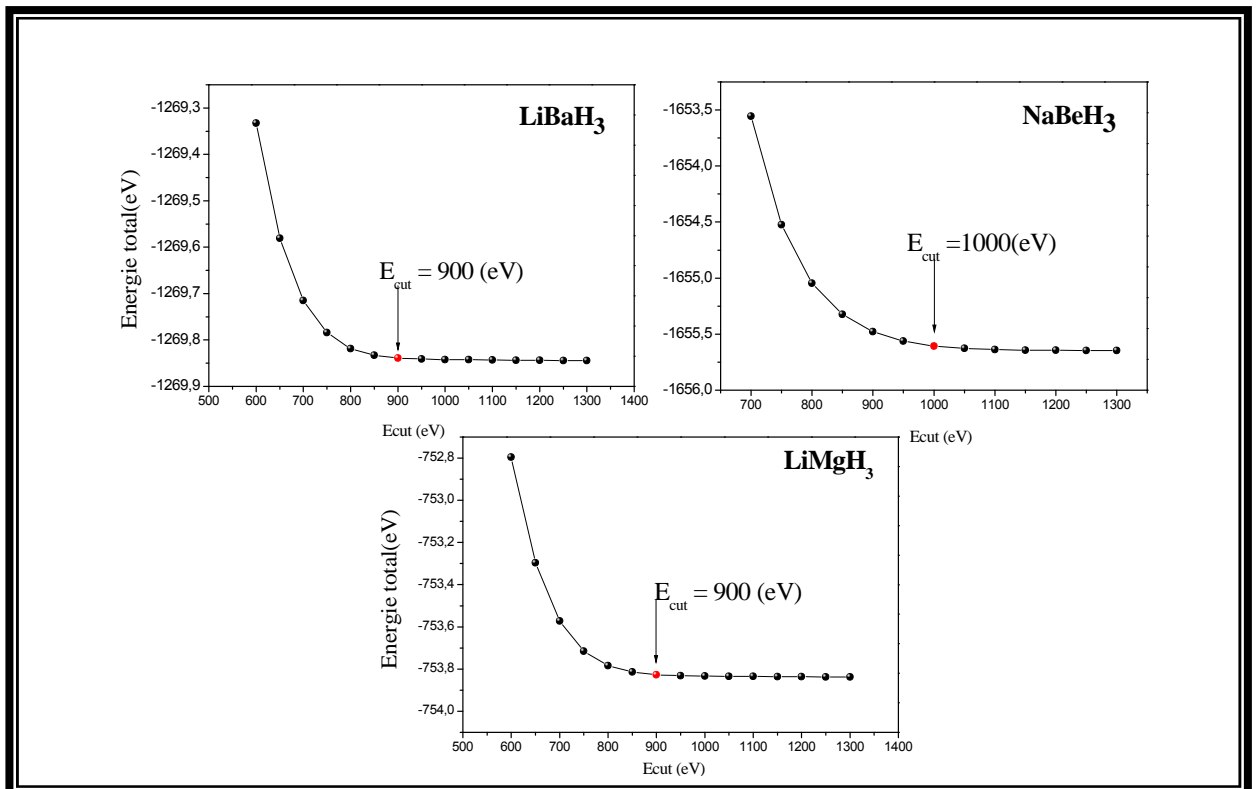


Figure III-1: Convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie cinétique de coupure pour les composés LiBaH_3 , NaBeH_3 et LiMgH_3 .

III-3.2 Echantillonnage de la zone de Brillouin (BZ)

Les calculs des propriétés des systèmes périodiques nécessitent une intégration sur un nombre infini de points k , décrivant la zone de Brillouin dans l'espace réciproque. Comme pour la taille de la base des ondes planes, ont dit qu'il y a une bonne convergence des calculs si l'énergie totale atteint un plateau en fonction du nombre des points k . Dans cette étude, ce plateau est atteint pour une grille d'échantillonnage de $7 \times 7 \times 7$ pour LiBaH_3 , NaBeH_3 et $6 \times 6 \times 6$ pour LiMgH_3 . La **Figure III-2**, montre les résultats de cette opération.

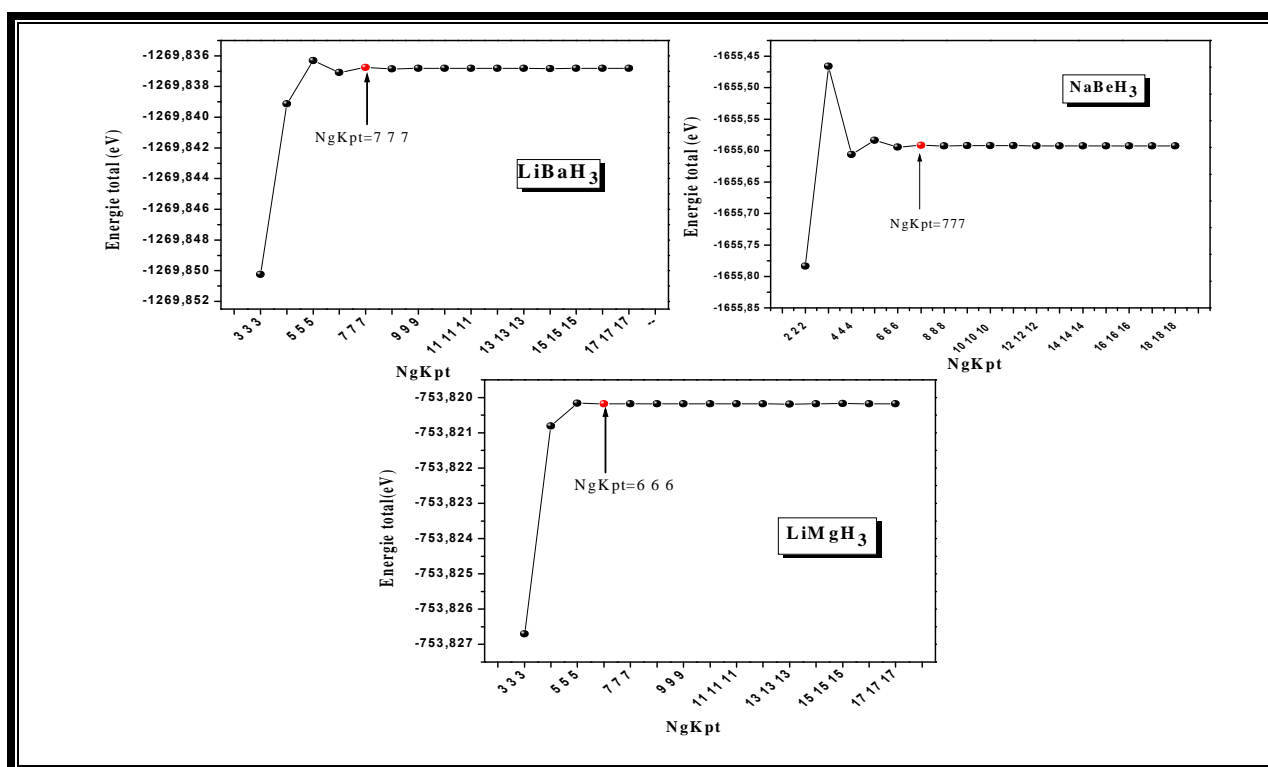


Figure III-2: Convergence de l'énergie totale en fonction de $Ngkpt$ pour les composés LiBaH_3 , NaBeH_3 et LiMgH_3 .

III-4 Propriétés structurales

L'optimisation des géométries d'équilibre constitue souvent la première étape de l'étude théorique d'une molécule ou d'un solide. La détermination de la structure optimisée d'un tel système passe par le calcul puis la minimisation des forces qui s'appliquent sur chacun des atomes qui le constituent. Ces forces sont données par le théorème de Hellmann-Feynman [6,7].

Une structure optimisée correspond à une énergie totale minimale, avec des atomes relaxés, (la résultante des forces agissantes sur chaque atome est nulle).

Toutes les structures étudiées sont optimisées en variant les paramètres de maille, et les coordonnées des ions (x, y, z), tout en respectant la symétrie du système. Dans le code CASTEP, l'optimisation des géométries est réalisée grâce à un algorithme de prédiction-corréction nommé BFGS (Broyden, Fletcher, Goldfarb et Shannon) [8].

La structure est considérée optimale lorsque les critères suivants sont remplis :

- Tolérance par rapport à l'énergie : 5.10^{-7} eV/atome pour LiMgH₃, NaBeH₃ et 1.10^{-7} eV/atome pour LiBaH₃.
- Tolérance par rapport aux forces maximales: 1.10^{-4} eV/Å pour LiBaH₃, LiMgH₃ et NaBeH₃.
- Tolérance par rapport au stress maximal : 0.001 GPa.
- Tolérance par rapport au déplacement maximal : 5.10^{-4} Å pour LiMgH₃, NaBeH₃ et 1.10^{-4} Å pour LiBaH₃.

Le **Tableau III-2** et le **Tableau III-3** regroupent les résultats d'optimisations des composés LiBaH₃, NaBeH₃ et LiMgH₃.

Tableau III-2 : Valeurs des paramètres optimisés des matériaux LiBaH₃, NaBeH₃ et LiMgH₃.

	Avant l'optimisation (Å)	Après l'optimisation (Å)		Position des atomes
LiBaH₃	a = 4.02280	Nos calculs a = 3.94621	Autre calcul [9] a = 3.989	Li(1b) = (0.5,0.5,0.5) Ba(1a) = (0,0,0) H(3c) = (0,0.5,0.5)
NaBeH₃	a = 3.2662	Nos calculs a = 3.3317	Autre calcul -	Na(1b) = (0.5,0.5,0.5) Be(1a) = (0,0,0) H(3d) = (0,0,0.5)
LiMgH₃	a = 4.958 c = 13.337	Nos calculs a = 4.920 c = 13.177	Autre calcul [10] a = 4.922 c = 13.210	Li(6a) = (0,0,0.2915) Mg(6a) = (0,0,0.0013) H(18b) = (0.0360,0.3666,0.5634)

Tableau III-3 : Valeurs des distances interatomiques pour les composés LiBaH₃, NaBeH₃ et LiMgH₃.

	Distance inter atomique (Å)		
LiBaH₃	Li-Ba	Li-H	Ba-H
	3.48385	2.0114	2.8445
NaBeH₃	Na-Be	Na-H	Be-H
	2.8286	2.3095	1.6331

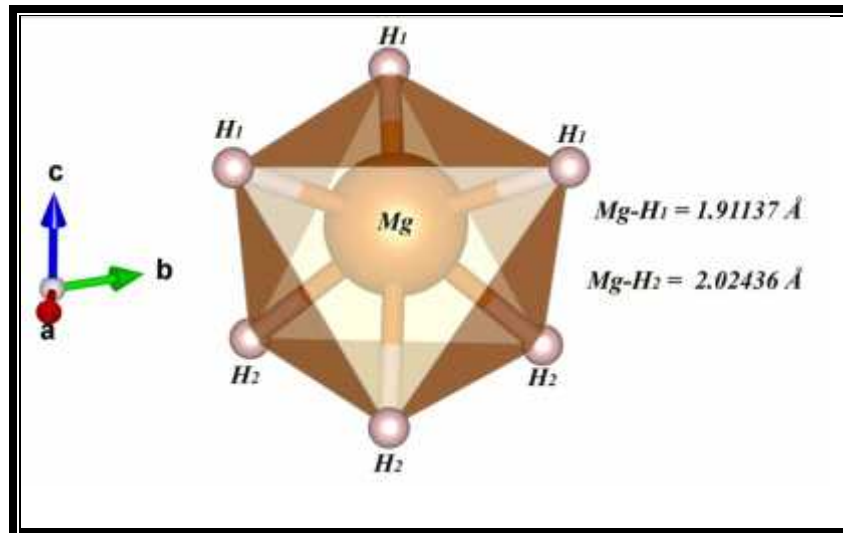


Figure III-3 : La distance interatomique pour le matériau LiMgH_3 .

Les résultats obtenus sont en bonne accord avec les données théoriques est expérimentales disponibles. L'écart sur le paramètre de maille a pour les hydrures LiMgH_3 et LiBaH_3 n'est d'environ que 2%. Pour le LiMgH_3 l'écart sur a est à 0.7% et il est de 1.19% sur c . Les calculs montrent que dans le composé LiMgH_3 chaque atome de Mg est entouré de 6 atomes H . Les trois premiers plus proches voisins sont situés à une distance de 1.9114 Å et les secondes trois plus proches voisins sont a une distance de 2.0244 Å (**Figure III-3**). Dans la de structure pérovskite du composé NaBeH_3 , chaque atome de Na est entourée de 12 atomes de H situés à une distance de 2.3095Åqui sont tous ces premiers plus proches voisins. Pour le LiBaH_3 qui cristallise dans la structure cubique anti pérovskite, chaque atome de Ba est entouré de 12 atomes de H situés à une distance de 2.8445Åqui sont aussi ces premiers plus proches voisins.

III-5 Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques jouent un rôle important en fournissant des informations précieuses sur les contraintes entre les plans atomiques adjacent. Le caractère anisotropique des contraintes et la stabilité structurale sont souvent définies par les constantes élastiques C_{ij} . Ces constantes sont des grandeurs macroscopiques reliant, dans les solides homogènes, les contraintes aux déformations.

Les matériaux cubiques, possèdent trois constants élastiques indépendants : C_{11} , C_{12} et C_{44} et pour les systèmes trigonal six constantes élastique indépendantes C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{14} , C_{33} et C_{44} . Les deux constantes C_{11} , C_{33} sont une mesure de la résistance a la compression suivant les directions a et c respectivement, tandis que C_{44} est liée à la contrainte de cisaillement dans le plan (100). (Voir Chapitre I). Dans CASTEP, le tenseur des C_{ij} est calculé par la méthode Contraint-déformation, dans laquelle, une déformation est appliquée au cristal. Et dans un

procédure d'optimisation de la géométrie ou les positions atomiques sont relaxées, l'énergie libre de la déformation est calculée tel que:

$$U = \frac{E_{tot} - E_0}{V_0} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j C_{ij} u_i u_j \quad (\text{III.1})$$

E_{tot} et E_0 sont les énergies totales des cellules déformée et non déformée respectivement et V_0 est le volume d'équilibre de la maille primitive.

Dans ce travail les critères de convergence adoptée dans cette procédure sont les suivants :

- Tolérance par rapport à l'énergie : 10^{-7} eV/atome
- Tolérance par rapport aux forces maximales : 1.10^{-4} eV/Å
- Tolérance par rapport au déplacement maximal : 1.10^{-5} Å

Les constantes élastiques C_{ij} calculées dans l'approximation GGA PBESol sont présentés dans le

Tableau III-4

Tableau III-4: Les constantes élasticités C_{11} des LiBaH_3 , NaBeH_3 et LiMgH_3 , calculées en utilisant la GGA PBESol.

		C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{33}	C_{44}
LiBaH₃	Nos calculs	94.774	14.723	-	-	-	44.899
	Autre calcul	84.14[9]	11.76 [9]	-	-	-	42.75[9]
NaBeH₃	Nos calculs	101.22	37.604	-	-	-	71.639
	Autre calcul	96.4[11]	41.1[11]	-	-	-	67.2[11]
LiMgH₃	Nos calculs	88.979	22.702	14.324	2.198	81.208	33.589
	Autre calcul	-	-	-	-	-	-

$$C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \text{ et } C_{56} = C_{14}$$

Ces résultats montrent que :

- Selon les critères de stabilité mécanique exprimés dans le **Tableau II-2** du chapitre II, les matériaux étudiés sont tous mécaniquement stable.
- Dans les trois composés LiBaH_3 , LiMgH_3 et NaBeH_3 on trouve que la valeur du C_{11} est plus grande par rapport aux autres constantes C_{12} et C_{44} pour LiBaH_3 et NaBeH_3 et C_{12} , C_{13} , C_{14} , C_{33} et C_{44} pour LiMgH_3 . On peut dire que ces trois composés présentent une résistance à la compressibilité uni axiale suivant les axes [100], [010] et [001], plus importante que la résistance aux cisaillement dans les plans (100), (010) et (001).
- Dans le composé LiMgH_3 la valeur de la constante C_{33} est inférieure à C_{11} ce qui explique que l'axe « c » est plus compressible que les axes « a » et « b » sans autant que le contraste soit prononcé.

La connaissance des constantes élastiques nous permet de calculer les modules de compression B, de Young E et de cisaillement G, ainsi que le coefficient de Poisson ν qui sont des paramètres importants dans les applications technologiques et fournissent une description fondamentale du comportement mécanique d'un matériau. Il existe deux méthodes d'approximation pour calculer les modules polycristallins, à savoir la méthode de Voigt [12] et la méthode de Reuss [13] (voir chapitre II).

Le module de Young, le coefficient de poisson et la dureté pour un matériau polycristallin s'expriment de manière simple en fonction de B et G par les relations suivantes :

$$E = \frac{9GB}{3B + G} \tag{III.1}$$

$$\nu = \frac{(3B - 2G)}{(6B + 2G)} \tag{III.2}$$

$$H_V = 0.92 \left(\frac{G}{B} \right)^{1.137} G^{0.708} \tag{III.3}$$

Le **Tableau III-5** regroupe les valeurs calculées des modules d'élasticité pour les composées $LiBaH_3$, $LiMgH_3$ et $NaBeH_3$.

Tableau III-5: Modules d'élasticité isotropes $B_V, B_R, B_H, G_V, G_R, G_H, E, \nu, B/G$ et H_V ($LiBaH_3$, $NaBeH_3$ et $LiMgH_3$). Calculés à 0 GPa utilisant GGA PBESol.

	B_V	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H	E	ν	$\frac{B}{G}$	H_V
LiBaH₃	41.40	41.41	41.41	42.94	42.81	42.89	90.81	0.134	0.965	13.70
NaBeH₃	58.80	58.80	58.80	55.70	47.73	51.71	80.84	0.270	1.137	12.98
LiMgH₃	40.20	39.94	40.08	33.91	33.72	33.81	79.19	0.170	1.184	9.16

Nos résultats indiquent que $LiMgH_3$ et $NaBeH_3$ sont plus résistants à une contrainte de compression hydrostatique qu'au cisaillement ($B > G$) contrairement à $LiBaH_3$ ou ($G > B$). De plus, tous ces matériaux sont fragiles. Ce résultat est confirmé par les valeurs du rapport (B/G) inférieur à 1,75 et de ν d'inférieur à 1/3 limites inférieures de la ductilité. La dureté Vickers H_V exprime la résistance d'un matériau au toucher, à la pression et à l'usure sous l'effets de contraintes externes, cette grandeur dépend le plus du module de cisaillement. Les matériaux étudiés sont donc classés par ordre croissant de leur dureté comme ($LiMgH_3 \rightarrow NaBeH_3 \rightarrow LiBaH_3$).

Le module de Young (E) exprime la rigidité d'un matériau. Nos calculs indiquent que $LiBaH_3$ est plus rigide que $LiMgH_3$ et $NaBeH_3$ sans autant que le contraste soit prononcé.

III-6 Anisotropie du comportement élastique

L'étude de l'anisotropie élastique est très importante pour analyser et améliorer la durabilité mécanique des hydrures complexes pour le stockage de l'hydrogène. Dans la section suivante, les constants élastiques sont utilisés pour étudier les caractéristiques anisotropes des composés étudiés.

L'anisotropie du comportement élastique peut être quantifiée de plusieurs manières. Dans ce sens le degré de l'anisotropie pour un matériau donné peut être exprimé en fonction des constants élastiques à l'aide de l'indice d'anisotropie universelle A^U (voir équation II-42 du chapitre II), une valeur nul de A^U indique un comportement isotrope parfait tandis qu'une valeur non nul indique un certain degré d'anisotropie. Nos résultats montrent un degré d'anisotropie élevé pour $NaBeH_3$ (0.835) comparé aux deux autres matériaux $LiBaH_3$ (0.0158) et $LiMgH_3$ (0.035). Pour avoir idée plus claire sur l'anisotropie du comportement élastique des matériaux étudiés, nous avons représenté la dépendance directionnelle du module de Young et de compressibilité linéaire dans les **Figures III-4, III-5**.

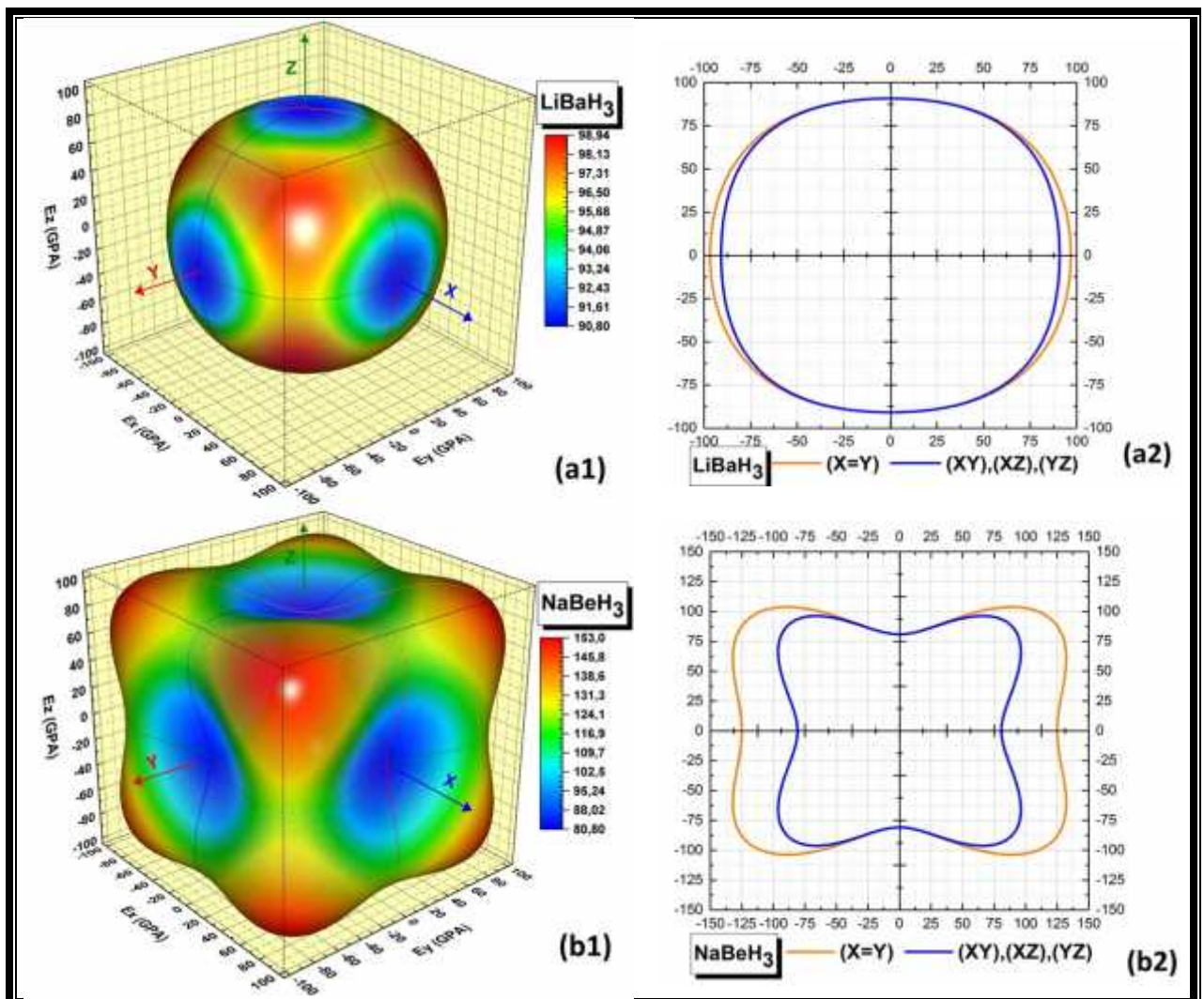


Figure III-4 : Dépendance directionnelle du module de Young :(a1) en 3D pour $LiBaH_3$,(a2) en 2D pour $LiBaH_3$, (b1) en 3D pour $NaBeH_3$ et (b2) en 2D pour $NaBeH_3$.

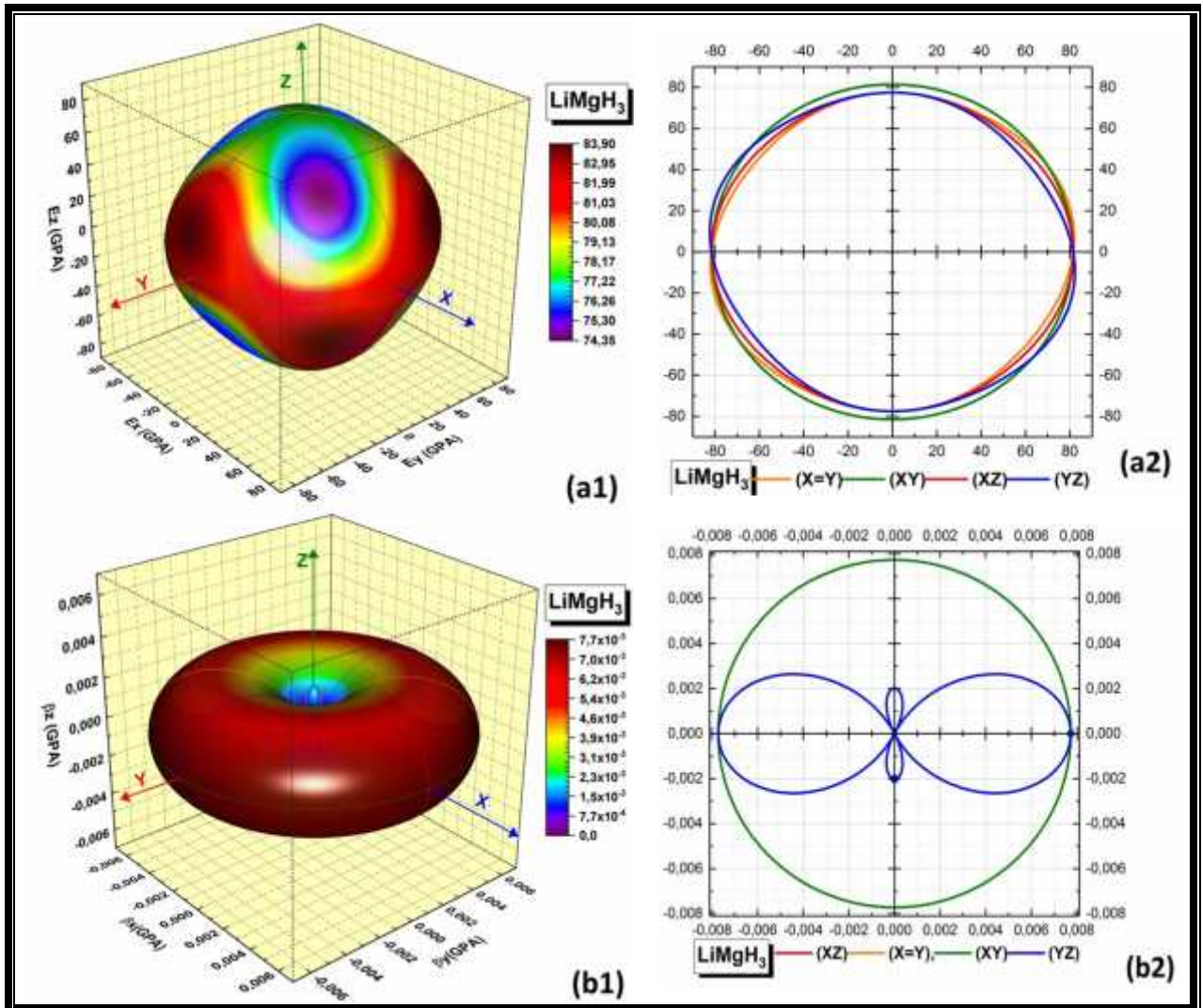


Figure III-5 : Dépendance directionnelle pour $LiMgH_3$. Le module de Young en 3D et en 2D respectivement (a1) et (a2), et le module compressibilité en 3D et 2D respectivement (b1) et (b2).

Une forme sphérique de la surface 3D traduit un comportement isotrope tandis que toute déviation de cette forme à haute symétrie indique un certain degré d'anisotropie. Il est important de constater que les surfaces obtenues sont en bon accord avec les valeurs de l'indice d'anisotropie universel. La forme sphérique obtenue pour le module de Young dans le cas du $LiBaH_3$ indique un comportement isotrope presque parfait du module de Young. En effet la différence entre le maximum et le minimum de E n'est que de 8.2%. Un degré d'anisotropie plus important est constaté pour le $LiMgH_3$ tant que le contraste entre E_{min} et E_{max} soit important (soit 11.3%). Cependant la dépendance directionnelle du module de Young dans le cas du $NaBeH_3$ indique un comportement élastique anisotrope fort, ceci est clairement visible sur les

Figure III-4(b1) et (b2). Le module de Young prend une valeur maximale $E_{\max} = 153$ GPa dans la direction [111], et une valeur minimale $E_{\min} = 80.8$ GPa suivant les directions principales.

[100], [010] et [001]. La compressibilité linéaire du $LiBaH_3$ est isotrope dans le plan XY. Le composé $LiMgH_3$ montre un comportement fortement anisotrope et identique dans les autres plans (XZ et YZ) **Figure III-5 (b1) et (b2).** On constate de plus, une faible résistance à la compression uni axiale suivant la direction [001] que dans le plan (001).

III-7 Température de Debye

La température de Debye est la température pour laquelle on obtient un maximum de modes de vibration dans un solide cristallin. Elle est directement liée aux propriétés thermodynamiques, à la température de fusion et la conductivité thermique.

Le **Tableau III-6** représente les valeurs calculées de la densité volumique ρ , la température de Debye θ_D , la vitesse de propagation longitudinale V_l , transversale V_t et moyenne V_m des ondes élastiques acoustiques dans les composés $LiBaH_3$, $NaBeH_3$ et $LiMgH_3$.

Tableau III-6 : Température de Debye, densité et vitesse de propagation des ondes longitudinales, transversales et moyennes pour $LiBaH_3$, $NaBeH_3$ et $LiMgH_3$, calculées à 0 GPa utilisant GGA PBESol.

	$\rho(g/cm^3)$	$V_l(m/s)$	$V_t(m/s)$	$V_m(m/s)$	$\theta_D(K)$
LiBaH₃	3.980	4977	3282.7	3590	463.25
NaBeH₃	1.572	9014	5735.3	6206	948.40
LiMgH₃	1.235	8338	5232.2	5762	817.63

Les résultats obtenus montrent que les ondes acoustiques se propagent moins vite dans $LiBaH_3$ que dans $LiMgH_3$ et $NaBeH_3$. Particulièrement, cela concerne les ondes de cisaillement. La faible température de Debye calculée pour $LiBaH_3$ comparée à celles du $NaBeH_3$ et $LiMgH_3$ suggère une basse température de fusion et une faible conductivité thermique pour ce matériau. Les matériaux étudiés sont donc classés par ordre croissant de leur température de Debye comme $\theta_D(NaBeH_3) > \theta_D(LiMgH_3) > \theta_D(LiBaH_3)$

III-8 Propriétés électroniques

III-8.1 Diagrammes des bandes d'énergie et densités d'états électroniques

Dans un solide, l'énergie d'un électron est quantifiée. Il ne peut donc occuper que certaines valeurs qui lui sont permises. Ceci donne naissance à une structure de bandes caractéristique pour chaque matériau ou certaines bandes sont permises et d'autres sont interdites. Ceci est souvent exprimé suivant les directions de haute symétrie sous formes de courbes de dispersion de l'énergie en fonction du vecteur d'onde K , $E(K)$. Dans cette partie on va présenter et discuter la structure des bandes d'énergie des électrons (BS), la densité d'états totale (TDOS) et sa décomposition par sites et par orbitales (PDOS) ainsi que la densité de charge électronique. L'analyse des populations de Mulliken nous permet de prédire les types des hybridations et la nature des liaisons qui assurent la cohésion des hydrures étudiés.

La **Figure III-6** donne les courbes de dispersion de l'énergie en fonction du vecteur d'onde le long des directions de haute symétrie pour les systèmes $LiBaH_3$, $NaBeH_3$ et $LiMgH_3$. Pour chaque matériau, la structure des bandes est calculée dans l'approximation du gradient généralisé (GGA PBESol) et celui de la fonctionnel hybride (HSE06). Les calculs sont effectués pour un échantillonnage plus dense de la zone de Brillouin avec une séparation de (0.001 (Å)^{-1}) . Les résultats obtenus montrent que les matériaux étudiés sont des semi-conducteurs à gaps indirects. En effet, le maximum de la bande de valence (BV) et le minimum de la bande de conduction ne sont pas situés au même point dans la zone Brillouin (voir **Tableau III-7** ou **Figure III-6 et III-7**). De plus il est important de constater que la dispersion des bandes d'énergie dans les deux approximations GGA PBE-Sol et HSE06 sont pratiquement identiques. Cependant, la largeur de la bande interdite et le gap calculés dans l'approximation HSE06 sont plus importants que ceux calculés dans l'approximation GGA PBESol. Un résultat classique attendu car la GGA sous estime souvent les gaps des semi-conducteurs.

Tableau III-7 : Les gaps calculés dans les deux approches GGA PBESol et HSE06,

	Gap (eV)	Notre calcul		Autres calculs	Exp
		GGA PBESol	HSE06		
LiBaH₃	Indirect(X-M)	2.035	2.871	2.23 [9]	-
NaBeH₃	Indirect(X-R)	0.777	1.823	0.94 [11]	1.79 [14]
LiMgH₃	Indirect(F -)	4.045	5.039	3.98 [15]	-

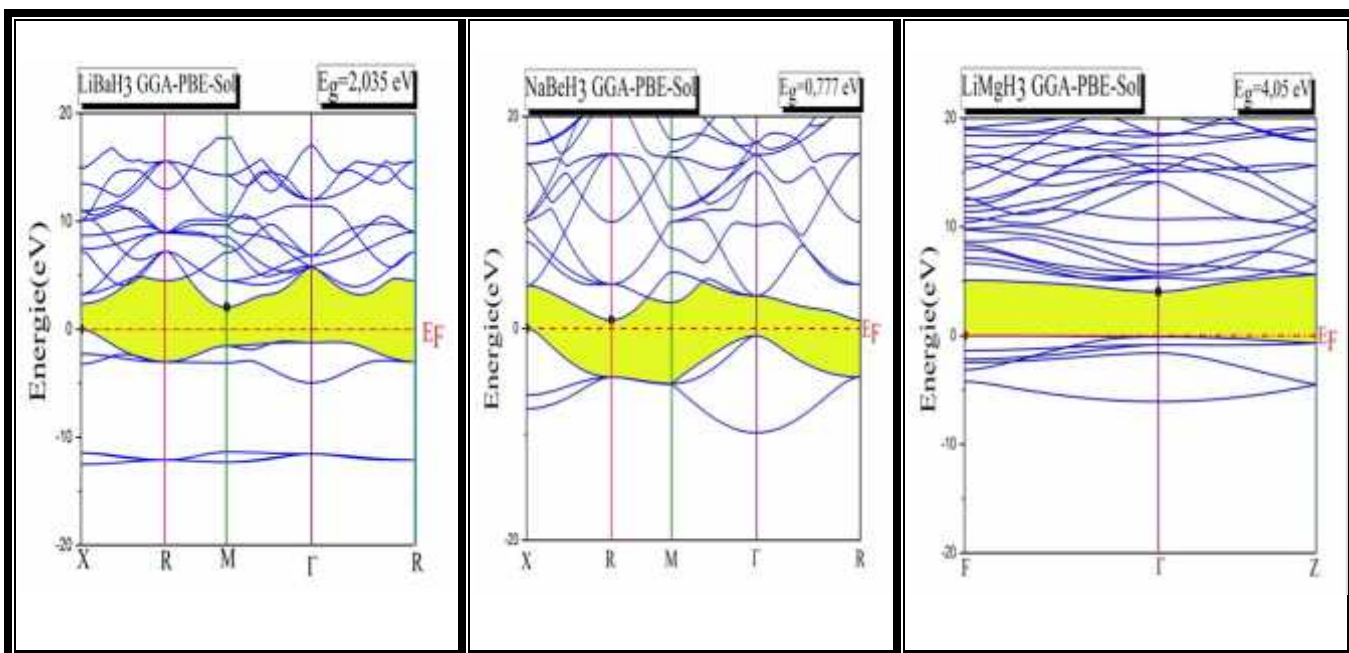


Figure III-6 : Structure des bandes d'énergie du LiBaH₃, NaBeH₃ et LiMgH₃ calculée par GGA PBESol.

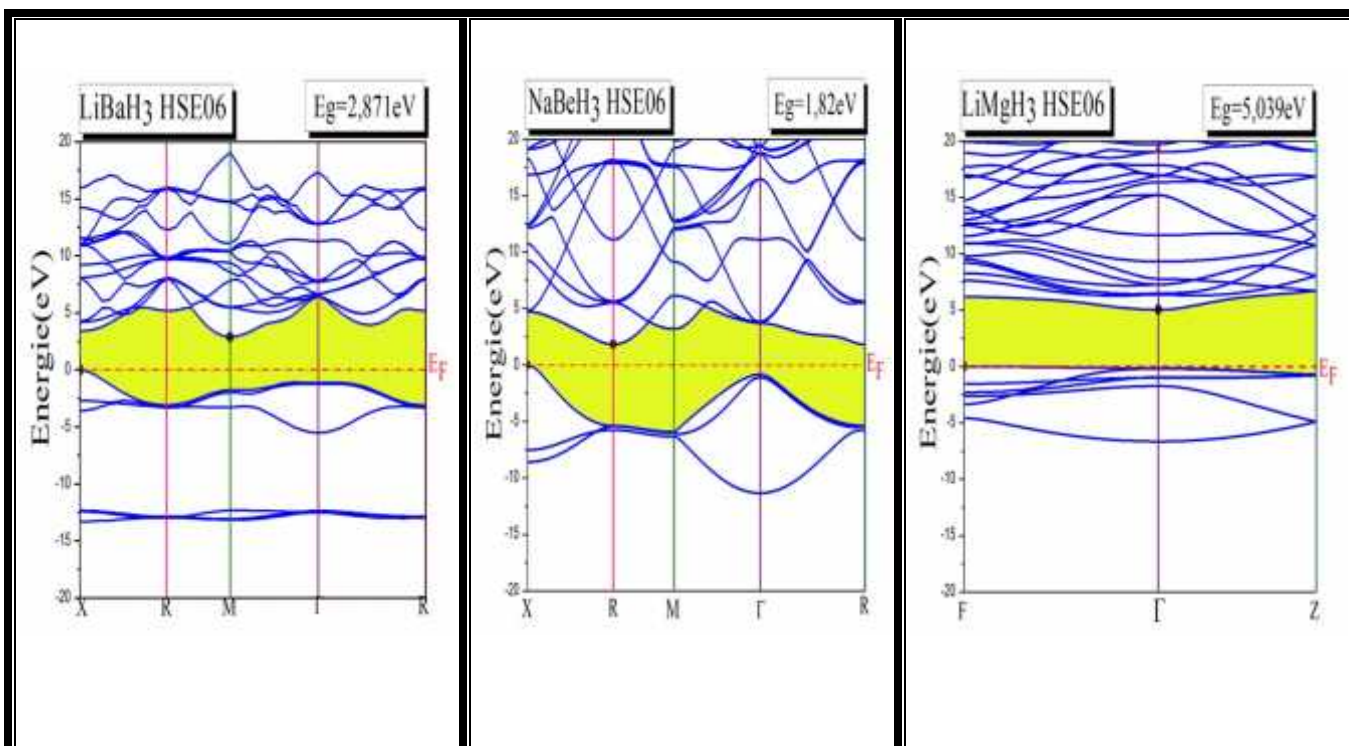


Figure III-7: La structure des bandes calculée suivant les points de haute symétrie avec l'usage d'une fonctionnelle hybride HSE06.

Une analyse précise de la structure des bandes ne peut être achevée sans la connaissance de l'origine de chaque sous bande et la contribution de chaque espèce atomique. Cette tâche est réalisée grâce aux courbes de la densité d'états totale (TDOS) et sa décomposition par sites et par orbitales (PDOS). Sur la **Figure III-8** on a présentées les densités des états électroniques total et partiel calculées par la GGA PBESol pour les matériaux LiBaH_3 , NaBeH_3 et LiMgH_3 respectivement.

Pour le composé LiBaH_3 on remarque la présence de trois régions V_1 , V_2 et C_1 . La première région de valence V_1 est située entre (-5eV, 0 eV). Dans cette région la contribution de l'orbitale s de (H) est dominante avec une faible contribution de l'orbitale d de (Ba). La deuxième région V_2 est située entre (-11.5eV,-12.5eV), elle est principalement dominée par l'orbitale p de (Ba). La troisième région qui constitue la bande de conduction C_1 est principalement formée par les orbitales d de (Ba) avec une faible contribution des orbitales s de (H et Ba).

Le composé NaBeH_3 présente trois régions V_1 , V_2 et C_1 . Dans les deux premières régions V_1 et V_2 appartenant à la bande de valence, on constate une forte hybridation des orbitales s de H et p de Be ce qui indique une liaison covalent entre ces deux espèces. La deuxième région V_2 est dominée par une contribution d'orbitale s de (H) une avec mixture des orbitales s et p de (Be). La bande de conduction qui constitue la troisième région est formée par mixture des orbitales s de Na et p de Na et Be.

Pour le composé LiMgH_3 , la bande de valence est constituée par une hybridation des orbitales s de H et p de Mg dans le domaine des énergies situé entre -6.25 eV et le niveau de Fermi. Ceci indique un certain degré de covalence entre ces deux atomes. Dans la structure V_2 .située entre (-3.5eV,-6.2eV), on remarque une contribution supplémentaire des orbitales s de Mg. La bande de conduction C_1 est constituée par des orbitales s de H, Mg et Li et des orbitales p de Mg.

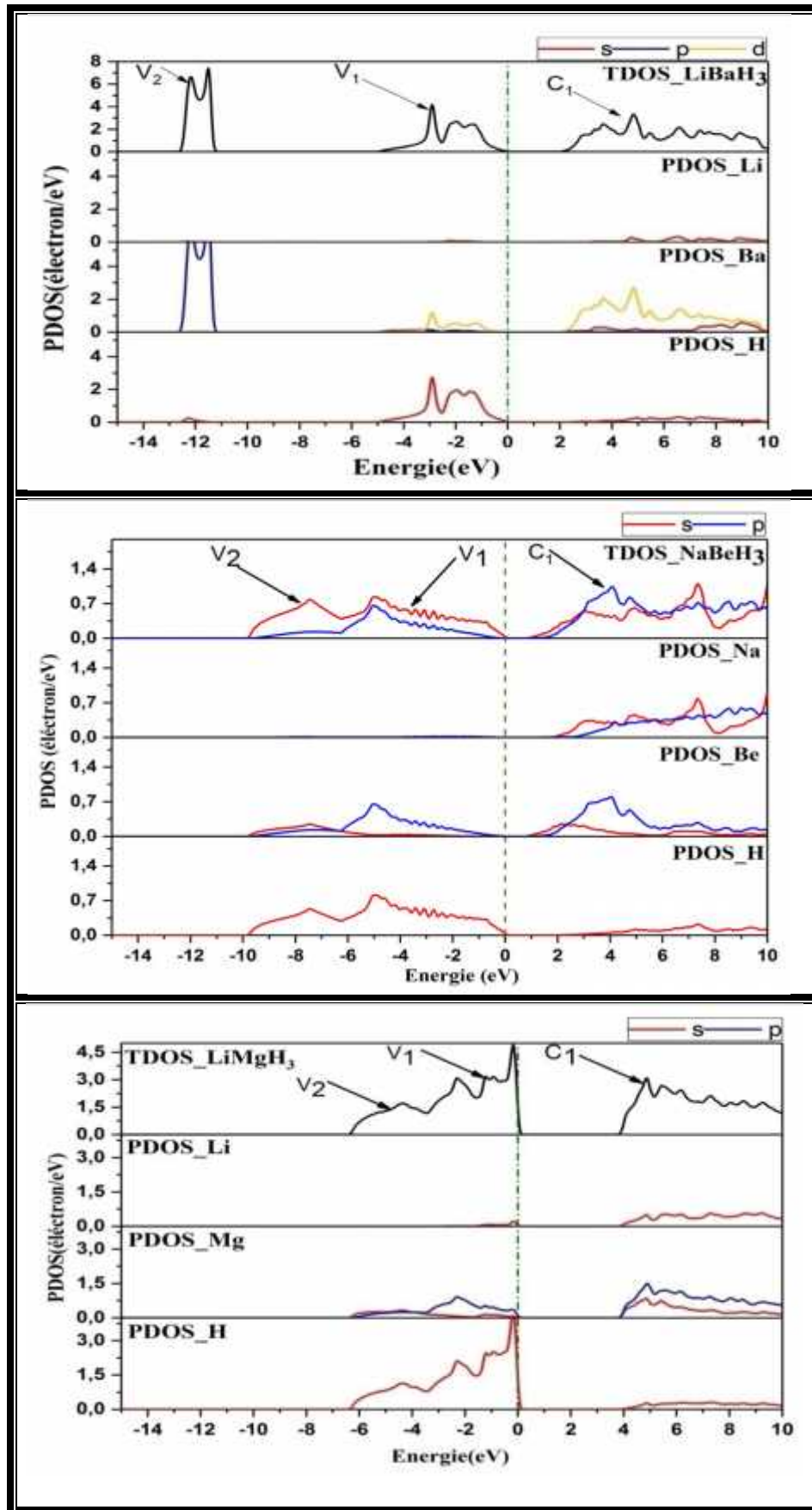


Figure III-8: Distribution de la densité des états électroniques dans le LiBaH_3 , NaBeH_3 et LiMgH_3 calculée par GGA PBESol.

III-8.2 Analyse des populations de Mulliken

L'analyse de population exprime la nature de la liaison entre deux atomes, le caractère ionique ou covalent d'un matériau peut être lié au transfert de charge entre les cations et les anions qui le constituent. Le **Tableau III-8** donne une classification des liaisons selon leurs populations électroniques.

Tableau III-8 : *classification des liaisons selon leur population électronique.*

Ionique fort	Ionique faible	Covalent faible	Covalent fort
0 → 0.25	0.25 → 0.5	0.5 → 0.75	0.75 → 1

Nous avons calculé les populations des liaisons pour les trois hydrures $LiBaH_3$, $NaBeH_3$ et $LiMgH_3$ dans l'approximation GGA PBESol. Selon la classification du **Tableaux III-9**, la liaison H-Ba dans $LiBaH_3$ et H-Mg dans $LiMgH_3$ est ionique faible tandis qu'il existe une interaction anti liante entre les populations électroniques des atomes H et Li.

Dans le composé $NaBeH_3$, la liaison H-Be est covalente forte. Et il existe une interaction anti liante entre les population électroniques des atomes Na et H, et Na et Be.

Tableau III-9: *Population de Mulliken des liaisons atomique dans les composés $LiBaH_3$, $NaBeH_3$ et $LiMgH_3$.*

	Distance	Population	Longueur
LiBaH₃	H-Li	-0.02	1.97311
	H-Ba	0.45	2.79040
	H-H	-0.10	2.79040
NaBeH₃	H-Na	-0.31	2.35587
	H-Be	1.01	1.66585
	Na-Be	-1.03	2.88534
	H-H	-0.26	2.35587
LiMgH₃	H-Li	-0.06	1.90987
	H ₁ -Mg	0.41	1.91567
	H ₂ -Mg	0.35	2.00079
	H-H	-0.09	2.65901

Le **Tableau III-10**. Montre les calculs des charges partielles des orbitales, charge totale pour chaque atome et la charge transférée entre les constituants des trois composés $LiBaH_3$, $NaBeH_3$ et $LiMgH_3$.

Tableau III-10. Charges partielles et totales et charges transférées pour $LiBaH_3$, $NaBeH_3$ et $LiMgH_3$.

		s(e)	p(e)	d(e)	Total(e)	Charge(e)
LiBaH₃	Li	2.00	-	-	2.00	1.00
	Ba	2.30	5.98	1.24	9.51	0.49
	H	1.50	-	-	1.50	-0.50
NaBeH₃	Na	1.93	5.54	-	7.48	1.52
	Be	2.69	1.84	-	4.53	-0.53
	H	1.33	-	-	1.33	-0.33
LiMgH₃	Li	1.77	-	-	1.77	1.23
	Mg	0.49	1.15	-	1.54	0.36
	H	1.53	-	-	1.53	-0.53

III-8.3 Densité des charges électroniques

La densité de charge en un point de l'espace d'un atome, d'une molécule ou d'un solide est définie comme la charge par unité de volume élémentaire centré sur ce point. CASTEP permet d'avoir une idée sur la distribution de la densité des charges dans un système périodique. Les cartes de distribution de ces charges obtenues par projection de la densité électroniques sur les plans atomiques permettent d'avoir une idée sur les liaisons chimiques entre les différents constituants du système.

Les **Figures III-9 (a), (b) et (c)** représentent les cartes des densités de charges électroniques des hydrures $LiBaH_3$, $NaBeH_3$ et $LiMgH_3$ obtenues par projection de la densité sur les plans atomiques qui permettent d'envisager les liaisons $H-Ba$, $H-Be$ et $H-Mg$. La **Figure III-9(b)** montre clairement le caractère covalent de la liaison $H-Be$ dans le plans (100) du composé $NaBeH_3$ avec des densités électroniques élevés dans la région qui sépare les deux atomes. Sur les deux **figures III-9 (a) et (b)** le caractère ionique faible de la liaison $H-Ba$ dans le plan (010) pour $LiBaH_3$ et $H-Mg$ dans le plan (1,7.3218,9.85601) pour $LiMgH_3$, se traduit par les faibles densités électroniques dans la région qui sépare les atomes impliquées et la distribution des charges presque sphériques au tours de ces atomes .

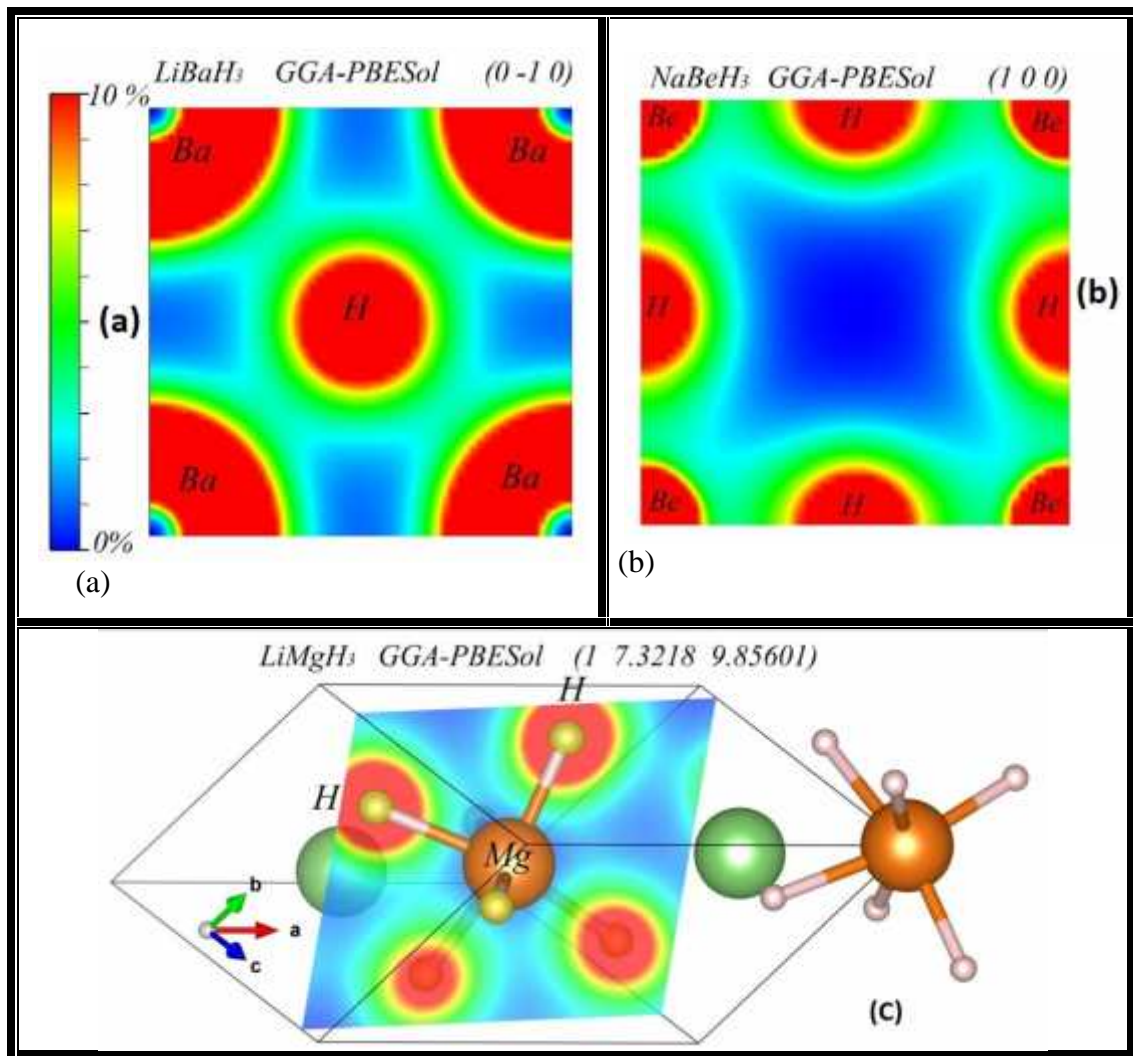


Figure III-9: Distribution des Charges électroniques de valence dans le plan (1 -1 0) pour LiBaH_3 , (1 0 0) pour NaBeH_3 et (1 -2 1) pour LiMgH_3 , calculée par la GGA PBESol.

III-9 Conclusion

Le but de ce chapitre est calculée les propriété structurale, élastique et électronique des hydrures ternaires LiBaH_3 , NaBeH_3 et LiMgH_3 , dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Les paramètres de maille, les positions atomiques et les distances interatomiques calculées en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA s'accordent parfaitement avec les données expérimentales disponibles. Et Nos calculs ont montré que les systèmes étudiés sont en générale caractérisés par une faible résistance à la compression et au cisaillement. Ces matériaux sont tous fragiles et ils résistent mal à l'usure et au stress. Le LiMgH_3 montre un comportement élastique fortement anisotrope tandis que NaBeH_3 et LiBaH_3 sont pratiquement isotrope. Les calculs des structures des bandes d'énergie électroniques le long des directions de haute symétrie montre que les hydrures étudiés sont

des semi-conducteurs à gaps indirects. L'analyse des populations électroniques de Mulliken et les diagrammes des densités de charges nous ont permis de déterminer la nature des liaisons qui assurent la cohésion de ces matériaux. Les calculs montrent que le caractère covalent fort de la liaison *H-Be* dans le NaBeH_3 et la nature ionique faible de la liaison *H-Ba* et *H-Mg* dans les deux hydrures LiBaH_3 et LiMgH_3 . La projection de la densité électronique selon les plans atomiques qui permettent d'envisager ces liaisons vient confirmer nos conclusions.

Références bibliographique

- [1]: M. D. Segall, P. J. D Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark and M.
- [2]: J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 1996, 77 (18), 3865.
- [3]: Blaschkowski, B.;Kaller, M.;Schleid, T. Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie (2006), 632(12-13), 2149-2149.
- [4]: Vajeeston, P.;Ravindran, P.;Fjellvag, H. Inorganic Chemistry (2008), 47(2), 508-514 Journal of Alloys Compd.(2007), 446, 44-47
- [5]: Vajeeston, P.;Ravindran, P.;Kjekshus, A.;Fjellvag, H. Journal of Alloys Compd.(2008), 450, 327-337
- [6]: R. Feynman, Phys. Rev. 1939, 56, 340.
- [7]:H. Hellmann. Franz Deuticke, Leipzig, 1937.
- [8]: T. H. Fischer and J. Almlöf, J. Phys. Chem. 1992, 96, 9768-9774.
- [9]: B. Ghebouli, First- principles study of structural , elastic , electronic and optical properties of perovskites hydrides $XLiH_3$ ($X = Ba$ and Sr) under pressure,2010
- [10]: Daixin Li, Tianran Zhang, Siqi Yang, Zhanliang Tao, Jun Chen, Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 8228– 8234
- [11]: Bilal Rehmat, M.A. Rafiq, Y. Javed,Z. Irshad,Nisar Ahmed, S.M. Mirza. Journal of hydrogen energy xxx (2017).
- [12]:W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, édité par Taubner, Leipzig, 1929.
- [13]:A. Reuss and Z. Angew. Math. Mech. 1929, 9, 49.
- [14]:Vajeeston P, Ravindran P, Fjellvag H. InorgChem 2008;47:508 e 14.
- [15]: P. Vajeeston,P. Ravindran,A. Kjekshus,H. Fjellvag. Journal of Alloys and Compounds 28 October 2006.

Conclusion générale

Cette étude a été conduite dans l'objectif d'identifier de nouvelles propriétés physiques des hydrures ternaires $LiBaH_3$, $NaBeH_3$ et $LiMgH_3$ susceptibles d'être utilisés dans des applications de stockage de l'hydrogène. Dans cette optique, une simulation numérique des propriétés structurales, élastiques et électronique est conduite dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). L'interaction électrons-ions est traitée dans l'approximation du cœur gelé avec des pseudo-potentiels à normes conservées. Un jeu de bases d'ondes planes est utilisé pour le développement des orbitales mono électroniques et l'approximation du gradient généralisé (GGA) est utilisée. Le fonctionnel hybride HSE06 est adoptée pour l'étude des propriétés électroniques, ce qui nous a permis d'avoir une meilleure estimation des gaps électroniques. Les principaux résultats extraits de cette étude peuvent être résumés dans les points suivants :

- Les paramètres de maille, les positions atomiques et les distances interatomiques calculées en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA s'accordent parfaitement avec les données expérimentales disponibles.
- Dans l'approximation du gradient généralisé, les constantes élastiques calculées en phase mono et polycristallines obéissent aux conditions de stabilité mécaniques de Born, ce qui nous a permis de déduire la stabilité mécanique des hydrures étudiés.
- Nos calculs ont montré que les systèmes étudiés sont en générale caractérisés par une faible résistance à la compression et au cisaillement. Ces matériaux sont tous fragiles et ils résistent mal à l'usure et au stress. Le $LiMgH_3$ montre un comportement élastique fortement anisotrope tandis que $NaBeH_3$ et $LiBaH_3$ sont pratiquement isotrope.
- Dans les deux approximations GGA et HSE06, la structure des bandes d'énergie électroniques le long des directions de haute symétrie montre que les hydrures étudiés sont des semi-conducteurs à gaps indirects.
- Une analyse des populations des liaisons montre le caractère covalent fort de la liaison $H-Be$ dans le $NaBeH_3$ et la nature ionique faible de la liaison $H-Ba$ et $H-Mg$ dans les deux hydrures $LiBaH_3$ et $LiMgH_3$. La projection de la densité électronique selon les plans atomiques qui permettent d'envisager ces liaisons vient confirmer nos conclusions.

Finalement, nous tenant à signaler que vu le manque des données les composés dénommés les résultats issus de cette étude restent à confirmer expérimentalement.

تخزين الهيدروجين في الحالة الصلبة هو هدف يسعى إليه من أجل تطبيقات تكنولوجية حديثة. وفي هذا السياق، نظريته للخصائص الفيزيائية (البنوية، المرنة و الإلكترونية) للمركبات الهيدروجينية $LiBaH_3$, $NaBeH_3$, $LiMgH_3$. البنوية للحالة الأساسية على توافق ممتاز مع النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة. وتظهر هذه الدراسة ان المركبات المدروسة أشباه نواقل ذات فجوات طاقة غير مباشرة كما تبين كذلك انها هشة وغير مقاومة للإجهاد خصائص المرنة $LiMgH_3$ غير متماثلة المناحي.

الكلمات المفتاحية: نظرية دالية الكثافة، التدرج المعمم ، ، الأمواج المستوية، الخصائص البنوية، الإلكترونية ، المرنة، تخزين الهيدروجين.

Résumé

Le stockage d'hydrogène à l'état solide étant un objectif des plus poursuivis pour les applications technologiques modernes. Dans ce contexte, nous avons effectué cette étude de premiers principes sur les propriétés structurales, élastiques et électroniques des hydrures ternaires $LiBaH_3$, $NaBeH_3$ et $LiMgH_3$. Les paramètres de maille à l'état fondamentale sont en très bon accord avec les données expérimentales disponibles. Les résultats montrent que les matériaux étudiés sont des semi-conducteurs à gaps indirects. Le comportement élastique du $LiMgH_3$ est anisotrope et tous les matériaux étudiés sont fragiles et faiblement résistants aux stress et à l'usure.

Mots Clés : DFT, GGA PBESol, HSE06, propriété structurale, électronique, élastique, Bande interdite, Densité d'états, pseudo-potentiels, ondes planes, Stockage d'hydrogène.

Abstract

In the quest for a high efficiency solid state material for hydrogen storage, we report a first principal study of structural, elastic and electronic properties of the ternary hydrides $LiMgH_3$, $LiBaH_3$ and $NaBeH_3$. The equilibrium structural parameters are in good agreement with the available experimental data. The results show that the studied materials are indirect gap semiconductors. The elastic behavior of $LiMgH_3$ is anisotropic and all the studied materials are brittle and weakly resistant to stress and load.

Key words: DFT, GGA PBESol, HSE06, Properties Structural, electronic, elastic, Band Gap, Density of states, pseudo-potentials, plane waves, Hydrogen Storage.

