

Université Kasdi Merbah – Ouargla

Faculté des mathématiques et des sciences de la matière

Département de physique

Mémoire de master



Spécialité : physique

Option : Physique des matériaux

Présenté par : MEZBACHE Amel

Dirigé par : MOHAMMEDI Lazher

Thème :

**Stockage total de l'hydrogène dans les systèmes**

**Li-H**

Soutenu publiquement le : 25 MAI 2016

Devant le jury composé de :

- Ayadi Kamel Eddine                      Président du jury
- Aomar Boukraa                              Examineur
- Mohammedi Lazhar                        Rapporteur

Année universitaire : 2015/2016

## ملخص:

في هذا العمل، نستخدم العمليات الحسابية (نظرية الكثافة الوظيفية) لدراسة الخصائص الفيزيائية لهيدريدات  $\text{Li-H}$ . التحسين من المعلمات الداخلية، وتحديد بنية إلكترونية لهيدريدات  $\text{Li-H}$  يتم معالجتها باستخدام  $\text{FP-Lapw}$  (الكُمونات الكاملة للموجات المستوية المتزايدة) الموجودة في التعليمات البرمجية  $\text{WIEN2K}$ ، تحسب طاقات تشكل لهيدريدات  $\text{Li-H}$  لتحديد الهيدريد الأنسب اين يمكن تخزين الهيدروجين واسترجاعه عند الحاجة وللقيام بهذا، قارنا طاقات التشكل في ستة هياكل بلورية مختلفة لهيدريدات الليثيوم لتحديد أفضل الخصائص الهيكلية الأفضل لاستخدامه كخزان للهيدروجين، يمكننا مقارنة النتائج التي تم الحصول عليها في هياكل النظام  $\text{Li-H}$  التي تمت مناقشتها في هذا العمل

**الكلمات الرئيسية:**  $\text{DFT}$ ؛ هيدريدات  $\text{Li-H}$ ؛ بنية إلكترونية؛ طريقة  $\text{WIEN2K}$ ,  $\text{FP-Lapw}$

## Abstract :

In this work, we used the DFT (density functional theory) calculations to study the physical properties of Li - H hydrides. Optimization of internal parameters and the determination of the electronic structure of Li - H hydrides are processed using FP-LAPW (Full-Potential Linearised Augmented Plane Wave) located in the WIEN2K code. The energies of formation of the Li - H hydrides are calculated to determine the hydride most suitable where hydrogen is stored reversibly to do this, we compare the energies of formation in six crystalline structures different hydrides of lithium to determine with the best structural properties to be best used as hydrogen tank, we compare the results obtained in the structures of the LiH system discussed in this work...

**Key words:** DFT; hydrides Li - H; electronic structure; the FP-LAPW method; WIEN2K; The energies of formation.

## Résumé :

Dans ce travail, nous avons utilisé les calculs DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) pour étudier les propriétés physiques les hydrures  $\text{Li-H}$ . L'optimisation des paramètres internes et la détermination de la structure électronique des hydrures  $\text{Li-H}$  sont traitées par la méthode FP-LAPW (Full-Potential Linearised Augmented Plane Wave) implantée dans le code WIEN2K. Les énergies de formation des hydrures  $\text{Li-H}$  sont calculées pour déterminer l'hydrure le plus convenable dans lequel l'hydrogène est stocké réversiblement Pour ce faire, nous avons comparer les énergies de formation dans six structures cristalline différente des hydrures du lithium pour déterminer celui avec les meilleures propriétés structurales en vue d'être le mieux utiliser comme réservoir d'hydrogène, nous comparons les résultats obtenus dans les structures du système  $\text{LiH}$  discutés dans ce travail

**Mots clés:** DFT; hydrures  $\text{Li-H}$ ; structure électronique; la méthode FP-LAPW; WIEN2K; Les énergies de formation.

## Dédicace

---

à l'âme de ma mère

à mon très cher père

*à mon cher mari et je lui exprime mes remerciements pour sa patience, son aide et son soutien moral*

*Mes dédicaces spéciales vont à Mes anges: mes filles achwak, marie, mes garçons Louey et mohamed adem*

*à mes frères abd hamid et lotfi*

à toute ma famille



## Remerciements

---

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

Mes premiers remerciements vont spécialement à Mer:Dr MOHAMED LAZHAR l'Université Kasdi Merbah Ouargla, pour la proposition et la réalisation de ce mémoire, pour les conseils, l'aide, les critiques et les discussions, Je lui exprime toute ma reconnaissance

J'adresse également de vifs remerciements à Mer :Dr AYADI KAMEL E DdINE professeur à l'Université Kasdi Merbah Ouargla Je le remercie d'avoir présidé le jury de soutenance, je lui adresse toute ma gratitude.

Mes chaleureux remerciements vont également à monsieur Mer :Dr Aomar Boukraa professeur à l'Université Kasdi Merbah Ouargla pour toute l'aide et pour avoir fait partie du jury de la soutenance

Enfin, je ne saurais terminer sans adresser mes remerciements à mes enseignants, au personnel de la faculté des mathématiques et des sciences de la matière, au personnel du département de physique, et à tous ceux qui ont soutenu de près ou de loin la réalisation de ce travail.

## Liste des figures

---

<b>Figure II.1</b> processus de résolution des équations de Hartree-Fock ou de Kohn-Sham.....	<b>23</b>
<b>Figure II.2</b> Potentiel Muttin-tin.....	<b>26</b>
<b>Figure II.3</b> processus de la méthode WIEN2K.....	<b>30</b>
<b>Figure III.1</b> Paires étudiées entre Li_229 et leurs hydrures.....	<b>33</b>
<b>Figure III.2</b> Structure du composé Li_229.....	<b>36</b>
<b>Figure III.3</b> Structure de l'hydrure LiH_221.....	<b>36</b>
<b>Figure III.4</b> Structure de l'hydrure LiH_225.....	<b>37</b>
<b>Figure III.5</b> Structure de l'hydrure LiH <sub>2</sub> _191.....	<b>37</b>
<b>Figure III.6</b> Structure de l'hydrure LiH <sub>2</sub> _194.....	<b>38</b>
<b>Figure III.7</b> Structure de l'hydrure LiH <sub>4</sub> _215.....	<b>38</b>
<b>Figure III.8</b> Structure de l'hydrure LiH <sub>4</sub> _221.....	<b>39</b>
<b>Figure III.9</b> Evolution de l'énergie totale en fonction du volume LiH_221.....	<b>39</b>
<b>Figure III.10</b> Evolution de l'énergie totale en fonction du volume LiH_225.....	<b>40</b>
<b>Figure III.11</b> Evolution de l'énergie totale en fonction du volume LiH <sub>2</sub> _191.....	<b>40</b>
<b>Figure III.12</b> Evolution de l'énergie totale en fonction du volume LiH <sub>2</sub> _194.....	<b>41</b>
<b>Figure III.13</b> Evolution de l'énergie totale en fonction du volume LiH <sub>4</sub> _215.....	<b>41</b>
<b>Figure III.14</b> Evolution de l'énergie totale en fonction du volume LiH <sub>4</sub> _221.....	<b>42</b>
<b>Figure III.15</b> Densité d'état électronique DOS du système LiH.....	<b>44</b>
<b>Figure III.16</b> Valeurs moyennes d'énergies de formation pour toutes les structures	<b>46</b>

## Liste des tableaux

---

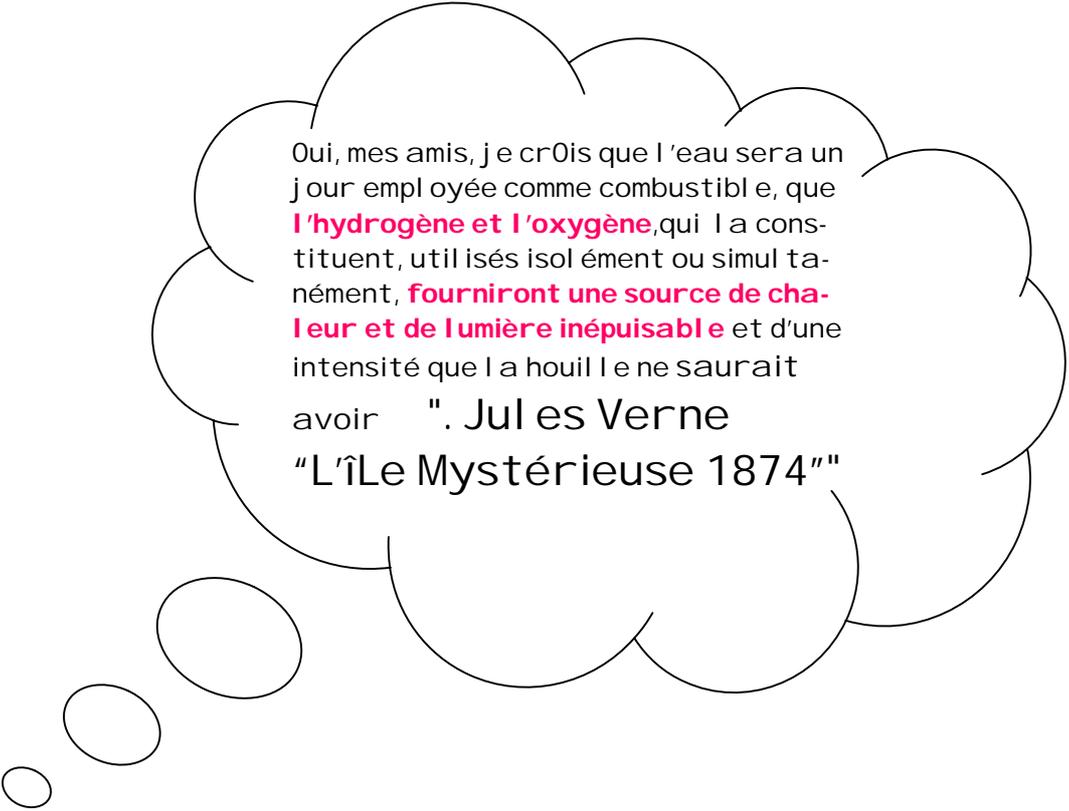
<b>Tableau I.1:</b> Propriétés physico-chimiques de lithium.....	<b>4</b>
<b>Tableau I.2:</b> Principales caractéristique chimiques et physique de l'hydrogène .....	<b>8</b>
<b>Tableau III.1</b> Les parametres structuraux de Li-H.....	<b>34</b>
<b>Tableau III.2</b> Paramètres structuraux de LiH à l'état fondamental.....	<b>43</b>
<b>Tableau III .3</b> volume d'équilibre, module de compression, , compressibilité et énergie totale des hydrures Li_229.....	<b>43</b>

# Table des matières

---

Résumé .....	I
Dédicace.....	II
Remerciements.....	III
Liste des figures.....	IV
Liste des tableaux.....	V
Table des matières .....	VI
Introduction générale .....	1
Références.....	3
Chapitre I:Généralités.....	4
I.1 Lithium .....	5
I.1 .1 Définition.....	5
I.1.2 Historique du lithium.....	5
I.1.3 Propriétés du lithium.....	5
I.1.4 Utilisation du lithium.....	5
I.1.5 Lithium et environnement.....	6
I.2 Hydrogène.....	6
I.2.1 Définition.....	6
I.2.2 Découverte.....	7
I.2.3 Propriétés de l'hydrogène.....	7
I.2.4 Utilisation l'hydrogène.....	8
I.2.5 Risque de l'hydrogène sur la santé.....	9
I.3 Stockage de l'hydrogène.....	9
I.3.1 Stockage sous pression.....	10
I.3.2 Stockage cryogénique.....	10
I.3.3 Stockage par adsorption.....	11
I.3.4 Stockage par absorption.....	11
I.4 les hydrures.....	12
I.4.1 hydrures ioniques ou salins.....	13
I.4.2 hydrures covalents.....	14
I.4.3s hydrures mixtes .....	14
I.4.4 hydrures interstitiels des métaux de transition.....	14
Références.....	16
Chapitre II : Méthodes de calcul.....	17
II.1 Introduction.....	18
II.1.1 Expression de l'hamiltonien.....	18

II.1.2 Approximation de Born-oppenheimer.....	19
II.1.3 Approximation de Hartree-fock.....	20
II.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	22
II.2.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	22
II.3. Potentiel d'échange et de corrélation LDA et GGA.....	24
II.3.1 Approximation total de la densité LDA.....	24
II.2.2 Approximation généralisée de gradient GGA.....	25
II.4 Méthodes de calcul.....	25
II.4.1 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW ) .....	25
II.4.2 Méthodes APW.....	26
II.4.3 Principe de la méthode FP-LAPW.....	27
II.4.4 La méthode des pseudopotentiels ab-initio.....	28
II.4.5 Code WIEN2k.....	28
Références.....	31
Chapitre III : Résultats et discussions.....	32
III.1 Introduction.....	33
III.2 Détail de calcul	34
III.2.1Préparation du fichier principale.....	34
III.3 Propriétés structurales des systems Li-H.....	35
III.4 Densité d'état électronique DOS.....	44
III.5 Energies de formation.....	45
Conclusion générale.....	47
References.....	49



Oui, mes amis, je crois que l'eau sera un jour employée comme combustible, que **l'hydrogène et l'oxygène**, qui la constituent, utilisés isolément ou simultanément, **fourniront une source de chaleur et de lumière inépuisable** et d'une intensité que la houille ne saurait avoir ". Jules Verne  
"L'Île Mystérieuse 1874"

## Introduction générale

# Introduction générale

---

Les sources d'énergie actuellement en cours d'utilisation (combustibles fossiles, l'énergie nucléaire) ont des répercussions négatives sur l'environnement, en produisant des inconvénients irréversibles. Afin de les diversifier et devant la nécessité de réduire notre dépendance au pétrole et aux combustibles fossiles (charbon et gaz naturel), et surtout après l'épuisement progressif de ces derniers, une transition vers de nouvelles énergies renouvelables non émettrices de dioxyde de carbone est nécessaire. Il est désormais clair qu'il n'existe pas une seule solution mais qu'il faut poursuivre plusieurs voies de recherche. Les énergies éolienne, solaire et géothermique sont des sources renouvelables connues et déjà exploitées depuis longtemps mais ces solutions produisent de l'énergie de façon intermittente[1]. Le développement d'une technologie appropriée pour recueillir une énergie primaire directement à partir de sa source devient impératif; l'hydrogène, pourrait y jouer un rôle important. Cependant, ses propriétés thermodynamiques interdisent de le stocker pur à des pressions modérées dans un volume raisonnable. Il est d'abord nécessaire de noter que l'hydrogène n'est pas une source d'énergie, mais un vecteur d'énergie neutre en dioxyde de carbone. Il faut donc d'abord le produire et ensuite le stocker. Si sa production (électrolyse de l'eau, reformage des hydrocarbures) n'est pas considérée comme un obstacle insurmontable, le stocker et le transporter, reste un problème. De nombreuses anomalies concernant le stockage et la distribution restent à résoudre. D'autre part, l'hydrogène soulève aussi une question sociale. L'hydrogène est en effet vu comme un élément dangereux car il est beaucoup plus explosif et inflammable que d'autres carburants (diesel, essence, GPL, etc.). Il faut donc sensibiliser l'opinion publique sur les bénéfices de son utilisation[1]. En ce sens, l'hydrogène sera reconnu comme le combustible de l'avenir et servira comme vecteur énergétique approprié pour la conjoncture mondiale actuelle [2]. Des obstacles scientifiques et technologiques ont empêché de trouver une méthode ou un matériau qui puisse stocker une quantité importante d'hydrogène à pression et température ambiante dans un volume et un poids donné, ces conditions étant pourtant nécessaires pour la fabrication de réservoirs pouvant être installés dans des automobiles. Jusqu'à maintenant, quelques prototypes de réservoirs pour le stockage d'hydrogène ont été réalisés : sous forme gazeuse à haute pression, sous forme liquide ou dans des hydrures métalliques, le principal avantage de ces derniers, à l'égard de tout autre support de stockage a été la densité de l'hydrogène. La Sécurité peut être considérée comme un autre avantage, c'est la méthode la plus sûre, car ils fonctionnent à des pressions relativement faibles[2]. Pour cette raison, l'absorption de l'hydrogène dans les matériaux est considérée comme très importante; dans bon nombre de métaux, elle peut entraîner une défaillance prématurée sous stress, un phénomène dénommé fragilisation par l'hydrogène (procédé par lequel différents métaux de-

viennent cassants et fracturés, après une exposition à l'hydrogène); ce processus est censé être différent selon la stabilité ou non des hydrures métalliques qui semblent être d'autres dispositifs pour stocker de l'hydrogène. En raison de leur bonne réversibilité et leur grande réactivité [4,5], certains métaux interagissent avec l'hydrogène pour former des hydrures alcalins stables. Avec cette considération, il est nécessaire de trouver de nouveaux composés qui ne sont pas aussi stables, et de cette façon, l'hydrogène peut facilement être libéré sans chauffage excessif. La compréhension de la base matérielle des hydrures métalliques est d'un grand intérêt dans l'amélioration des performances, car la stabilité des hydrures métalliques est la clé rationnellement étudiée pour concevoir des matériaux convenable à cet usage [6]. Plusieurs tentatives ont été faites pour améliorer la réversibilité des réactions (hydruration /deshydruration), et nous sommes motivés pour contribuer dans le choix approprié des hydrures métalliques.

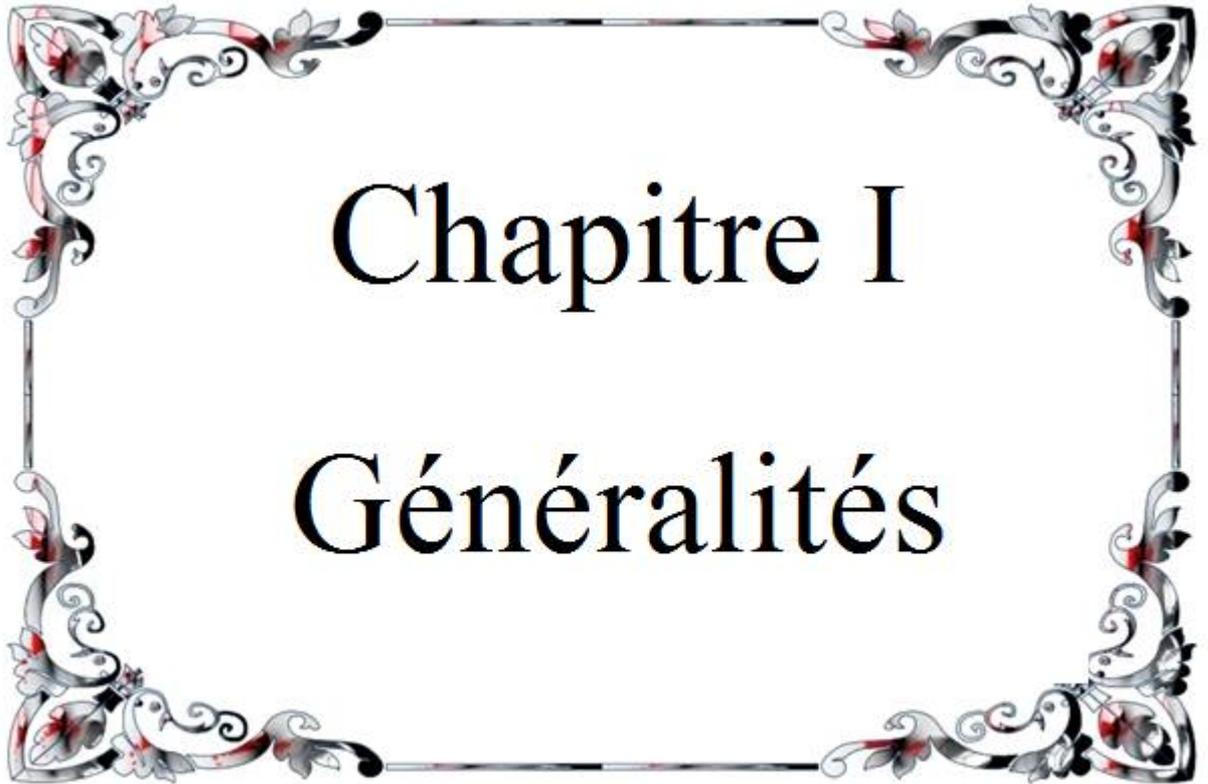
Dans ce travail il s'agit d'examiner la stabilité énergétique et structurale de système  $\text{LiH}_n$  ( $n=1,2,4$ ) en vue d'utilisations potentielles dans le domaine du stockage d'hydrogène. Les propriétés physiques d'un solide sont en principe connues une fois sa structure électronique déterminée et interprétée où ces interprétations se fondent sur une représentation correcte de la structure électronique de ce solide. Plusieurs méthodes ont été élaborées pour la détermination de cette dernière. Les études *ab-initio* menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses, et ont donné des résultats fiables comparées aux mesures expérimentales. Parmi ces méthodes *ab initio*, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des plus précises, actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend trois chapitres, Le premier fera une présentation des généralités sur le lithium, l'hydrogène, les types de stockage de l'hydrogène et ses hydrures dans le deuxième chapitre, nous présenterons le cadre théorique des calculs *ab initio*: l'expression de l'hamiltonien et les approximations de Hartree-Fock et de Born-Oppenheimer, les fondements de la DFT, les approximations utilisées pour traiter les potentiels d'échange et corrélation ainsi que les détails sur la méthode de calcul utilisée. Le troisième chapitre est consacré aux calculs effectués en exposant les résultats obtenus avec des interprétations.

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

## Références

- [1] Renato CAMPESI, Synthèse, caractérisation et étude des propriétés thermodynamiques d'hydrogénation de nanocomposites matériaux poreux / métaux alliages , Sciences Ingénierie et Environnement ,thèse de doctorat, , UNIVERSITÉ PARIS EST, CNRS 2008
- [2] Elam CC, Padro´ CEG, Sandrock G, Luzzi A, Lindblad P,Fjermestad Hagene E. Realizing the hydrogen future: the International Energy Agency's efforts to advance hydrogen energy technologies. *Int J Hydrogen Energy* 2003;28:601e7.
- [3] Mueller WM, P.Blackledge J, Libowitz GG, editors. *Metal hydrides*. New York: Academic Press; 1968.
- [4] Wolverton C, Siegel DJ, Akbarzadeh AR, Ozolins V. Discovery of novel hydrogen storage materials: an atomic scale computational approach. *J Phys Condens Matter* 2008;20:064228.
- [5] Bououdina M, Grant D, Walker G. Review on hydrogen absorbing materialsstructure, microstructure, and thermodynamic properties. *Int J Hydrogen Energy* 2006;31:177e82.
- [6] Sakintuna B, Lamari-Darkrim F, Hirscher M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:1121e40

A decorative rectangular border with ornate, symmetrical floral and scrollwork patterns in black, red, and grey, framing the central text.

# Chapitre I

## Généralités

## **I.1-Lithium**

### **I.1.1- Définition**

Le lithium est l'élément chimique de numéro atomique 3, de symbole Li. C'est un métal alcalin, situé dans le premier groupe du tableau périodique des éléments. Les propriétés physico-chimiques du lithium sont données dans le tableau I.1.[1]

**Tableau I.1:** Propriétés physico-chimiques du lithium [2]

<b>Désignation</b>	<b>Caractéristiques physico-chimiques</b>
Symbole	Li
Numéro atomique	3
Électrons par niveau d'énergie	2, 1
Masse atomique	6,941 u
Isotopes les plus stables	<sup>6</sup> Li stable avec trois neutrons (7,5 %), <sup>7</sup> Li stable avec quatre neutrons (92,5 %)
Série	métal alcalin
Groupe, période, bloc	1, 2, s
Densité	0,534
Point de fusion	180,5 °C
Point d'ébullition	1.342 °C

### **I.1.2-Historique du lithium**

Le lithium a été découvert en 1817 par Johan August Arfwedson. Celui-ci fit en effet la découverte d'un nouveau sel dans des minéraux de lépidotite, de pétalite et de spodumène. L'élément fut par la suite isolé par William Thomas Brande et Humphry Davy. On lui donna le nom de lithium, d'après le grec « *lithos* », « pierre », car il a été découvert dans des minéraux[1]

### **I.1.3-Propriétés du lithium**

Le lithium métallique est blanc argenté. C'est un métal très réactif qui réagit notamment avec l'azote. Sa réaction avec l'eau est violente et dangereuse. Il est inflammable. La plage de températures où il se trouve à l'état liquide est exceptionnellement large. Ce métal est moyennement abondant dans la croûte terrestre, moins que le nickel et le cuivre. Plusieurs de ses propriétés physiques et chimiques (Tableau I.1) sont plus semblables à ceux des métaux de terre alcaline qu'à ceux de son propre groupe. Il est caractérisé par une chaleur spécifique et une conductivité thermique très élevées, une basse viscosité ainsi qu'une faible densité. Le lithium métallique est soluble dans les amines aliphatiques à chaînes courtes, comme l'éthylamine. En outre, il est insoluble avec les hydrocarbures

### **I.1.4-Utilisation du lithium**

En tant qu'alcalin, le lithium possède de nombreuses applications industrielles. Il est par exemple utilisé pour le lustrage des porcelaines. Dans les piles alcalines, on l'emploie comme additif pour allonger la durée de vie de la pile. Certaines formes de soudage l'emploient aussi, comme le soudage au laiton. Il est également l'un des composants principaux des batteries lithium-ion (anode), notamment dans l'électronique mobile.[2]

Dans le domaine de la santé, le lithium est utilisé depuis longtemps dans le traitement des troubles bipolaires. C'est le traitement de référence avec lequel les autres thymorégulateurs sont comparés. L'ion  $\text{Li}^+$  est le principe actif des sels de lithium utilisés mais les mécanismes d'actions précis sont encore sujets à débat.

### **I.1.5-Lithium et environnement**

Le lithium métallique réagit avec l'azote, l'oxygène et la vapeur d'eau dans l'air. Dans ce cas, la surface du lithium devient une mixture d'hydroxyde de lithium ( $\text{LiOH}$ ), de carbonate de lithium ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) et de nitrure de lithium ( $\text{Li}_3\text{N}$ ).

L'hydroxyde de lithium présente un risque potentiel significatif car il s'agit d'un composé extrêmement corrosif qui peut s'avérer nocif notamment pour les organismes aquatiques.

## **I.2- Hydrogène**

### **I.2.1 Définition**

L'hydrogène est un gaz très volatil, incolore, inodore, insipide et non-polluant.

L'hydrogène, du fait de sa légèreté, est caractérisé par une diffusivité [3].

Élément le plus léger dans l'univers et premier élément dans le tableau périodique, l'hydrogène est aussi le plus abondant, constituant les étoiles comme les nuages moléculaires. Il compose aussi l'une des molécules vitales pour la vie : l'eau.

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

L'anglais Cavendish fut le premier chimiste à démontrer que, lorsque l'hydrogène et l'oxygène sont combinés, ils forment de l'eau

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

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

### Pourquoi l'hydrogène ?

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

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

Abondance : C'est l'élément le plus abondant de l'univers et le troisième élément le plus abondant sur le globe terrestre

### I.2.2-Découverte:

En 1671, Robert Boyle décrit la réaction entre le fer et des acides dilués, qui produit du dihydrogène. La substance sera appelée « air inflammable » par Cavendish en 1766, à qui on attribue également la découverte de l'hydrogène en tant qu'élément. Lavoisier fixa le nom « hydrogène » en 1783, de « hydro », « eau », et « gène », « engendrer ».

L'hydrogène et l'oxygène sont beaucoup utilisés dans les moteurs-fusées à propergols liquides.

### I.2.3-Propriétés de l'hydrogène:

Le dihydrogène se présente comme un gaz transparent aux conditions normales de température et de pression (Tableau I.2). De nombreux métaux ont la propriété d'absorber l'hydrogène, ce qui peut les rendre cassants, pour l'acier notamment. La plupart du temps, l'hydrogène est présent sous forme diatomique mais il peut exister en atomes seuls à haute température. C'est un puissant agent réducteur. Il réduit notamment certains sels pour former leur état métallique ( $\text{NaH}$ ,  $\text{KH}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , etc.). L'hydrogène atomique produit en outre avec l'oxygène du peroxyde,  $\text{H}_2\text{O}_2$ . En réagissant avec l'oxygène, l'hydrogène peut donner de l'eau au cours d'une réaction très lente à température ambiante mais qui peut devenir violente si elle est réalisée avec un catalyseur.

**Tableau I.2:** Principales caractéristiques chimiques et physiques de l'hydrogène

Désignation	Caractéristiques physico-chimiques
Numéro atomique	<b>1</b>
Masse atomique	1.007825 g.mol <sup>-1</sup>
Electronégativité de Pauling	<b>2.1</b>
Masse volumique	0,0899.10 <sup>-3</sup> g.cm <sup>-3</sup> à 20 °C
Température de Fusion	<b>- 259,2 °C</b>
Température d'ébullition	<b>- 252,8 °C</b>
Rayon atomique (Van der Waals)	<b>0,12 nm</b>
Rayon ionique	<b>0,208 (-1) nm</b>
Isotopes	1H stable avec 0 neutron (99,985 %), Le deutérium(0,015 %) et le tritium (respectivement 1 et 2 neutrons)
Configuration électronique	<b>1s<sup>1</sup></b>
Energie de première ionisation	<b>1311 kJ.mol<sup>-1</sup></b>

#### I.2.4-Utilisation de l'hydrogène

L'énergie contenue dans l'hydrogène peut être transformée en différents types d'énergie finale, en fonction de l'utilisation souhaitée, La forme d'énergie la plus facile à obtenir est la chaleur, par simple combustion dans une chaudière. On peut également transformer l'énergie chimique de l'hydrogène en énergie électrique dans une pile à combustible, où le rendement électrique d'une pile à combustible est de l'ordre de 50 %, et promet de s'améliorer grâce à la recherche et au développement. De l'énergie mécanique peut également être produite à partir d'hydrogène. Pour cela, deux solutions sont envisageables:

- La première est la combustion directe de l'hydrogène dans un moteur à explosion, en présence d'oxygène. Bien que le rendement théorique maximum soit de 60 %, le rendement réel de tels moteurs est plutôt de l'ordre de 35 %.

- L'autre solution consiste à produire dans un premier temps de l'électricité avec une pile à combustible, puis à convertir cette électricité en énergie mécanique dans un moteur électrique, dont le rendement est proche de 100 %.

L'une des principales applications de l'hydrogène consiste en la production d'ammoniac et de nombreux composés organiques. L'hydrogène a été largement utilisé comme gaz pour gonfler les dirigeables, jusqu'à l'accident du Hindenburg en 1937, puis remplacé par l'hélium. Deux isotopes de l'hydrogène, le deutérium  $2\text{H}$  et le tritium  $3\text{H}$ , sont utilisés pour les expériences de fusion nucléaire, un noyau de chaque donnant un noyau d'hélium et un neutron. L'hydrogène est également employé dans les bombes à hydrogène ou bombes H, l'élément fusionnant là aussi pour donner de l'hélium.

Dans les moteurs-fusées à propergols liquides, le dihydrogène et le dioxygène liquides sont employés comme ergols cryotechniques. L'hydrogène est également présenté comme un carburant du futur, notamment dans les piles à combustible.

### **1.2.5- Risques de l'hydrogène sur la santé**

L'hydrogène est extrêmement inflammable et produit des composés qui le sont eux aussi. Leur simple chauffage peut provoquer de violentes explosions.

Dans l'univers, l'hydrogène est l'élément le plus abondant. Les étoiles comme le Soleil tirent leur formidable énergie du processus de fusion des noyaux d'hydrogène.

## **I.3- Stockage de l'hydrogène:**

L'hydrogène est le candidat incontesté pour jouer un rôle déterminant dans le développement d'un nouveau système énergétique, à la fois sûr et compact. Mais une performance optimale d'une telle source d'énergie nécessite aussi le développement de nouvelles méthodes de stockage. Les hydrures métalliques réversibles sont parmi les systèmes prometteurs, qui ont prouvé leur efficacité pour le stockage d'hydrogène, mais en raison de leur faible densité massique d'absorption, leur utilisation a été limitée aux applications stationnaires. Un tel handicap a stimulé les efforts des chercheurs et récemment des travaux ont confirmé que la capacité massique d'absorption peut être augmentée en utilisant des hydrures complexes constitués par les éléments les plus légers, tels que le bore, le lithium et le sodium.

### **I.3.1 Stockage sous pression**

Le système de stockage actuellement le plus exploité utilise la compression d'hydrogène à haute pression (35MPa) dans des cylindres constitués d'une enveloppe interne en aluminium (le liner) et d'une structure externe formée de fibre de carbone ou de verre enrobée dans une résine thermodurcissable. Récemment de nouveaux cy-

lindres constitués de matériaux composites ont été développés qui peuvent travailler jusqu'à 80 MPa [6].

À cette pression l'hydrogène atteint une densité volumique d'environ  $36 \text{ kg/m}^3$  qui correspond approximativement à la moitié de la valeur dans l'état liquide et à une capacité massique d'environ 6%. Dans ces cylindres, l'hydrogène est comprimé et, si le processus de compression est isotherme, l'énergie calculée nécessaire pour passer de 0.1 MPa à 80 MPa est d'environ 2.21 kWh/kg. Mais si on considère que dans un système réel la compression n'est jamais isotherme, une énergie supplémentaire est nécessaire.

Actuellement, deux pistes sont poursuivies pour augmenter la capacité volumique et gravimétrique de stockage par rapport aux limites existantes. Le premier, nommé cry-compression, est une combinaison entre hydrogène liquide et compression sous pression. À une pression donnée, l'hydrogène devient plus dense en diminuant la température ce qui permet de stocker plus d'hydrogène dans un volume fixe. Par exemple, en refroidissant le réservoir de la température ambiante jusqu'à la température de l'azote liquide (77 K), la capacité volumique moyenne augmente approximativement d'un facteur trois [6].

La deuxième solution propose de réaliser des réservoirs ayant une forme modulable, cela permettrait de résoudre les limitations que les réservoirs cylindriques comportent. Cependant, ces systèmes sont encore en phase de projet [6].

### **I.3.2- Stockage cryogénique**

L'hydrogène liquide est stocké dans des réservoirs cryogéniques à une température de 21.2 K à pression atmosphérique. À cause de sa température critique (33 K), l'hydrogène liquide doit être stocké dans des systèmes ouverts parce qu'il n'existe pas sous forme liquide au-dessus de sa température critique. La pression dans un système fermé pourrait, en effet, atteindre environ 100 MPa. Les difficultés majeures pour la diffusion de cette méthode restent liées au coût du processus de liquéfaction (12-15 kWh/kg( $\text{H}_2$ )) et à l'évaporation (1 % par jour) [6]. Cependant, des réservoirs pour stocker l'hydrogène liquide, isolés sous haute pression, existent. Ils sont capables de travailler en même temps à température cryogénique (20 K) et à haute pression (24 MPa). Ces réservoirs peuvent être remplis soit exclusivement avec de l'hydrogène liquide soit de manière flexible avec de l'hydrogène liquide, de l'hydrogène gazeux cryogénique ou encore avec de l'hydrogène gazeux à température ambiante [6].

### **I.3.3 Stockage par adsorption**

Un autre des solutions possibles qui a attiré beaucoup d'attention, surtout depuis les années 90, c'est l'adsorption d'hydrogène dans des matériaux poreux à grande surface spécifique. Dans ces composés, l'hydrogène est physisorbé dans les pores. La physisorption peut être décrite comment un enrichissement des molécules de gaz à l'interface entre une surface solide et la phase gazeuse. Ce phénomène est une combinaison des interactions attractives faibles de type Van der Waals et des interactions répulsives à courte distance qui existent entre la phase adsorbant et la molécule adsorbée. Cela conduit à un minimum dans la courbe de l'énergie potentielle à une distance de la surface du solide d'environ un rayon moléculaire. Les interactions de nature attractive dues aux forces à grande distance génèrent des fluctuations de la distribution de charges des molécules du gaz et des atomes sur la surface. Le résultat est l'attraction entre dipôles induits et temporaires. Cependant, à courte distance, la superposition entre les nuages électroniques des molécules du gaz et du substrat est très importante et la répulsion croît rapidement. L'ordre de grandeur de ce type d'interaction est, pour l'hydrogène, de 1 à 10 kJ mol<sup>-1</sup>, c'est à dire environ dix fois moins que celle de la chimisorption. Pendant l'adsorption, il n'y a pas de barrière énergétique pour les molécules de gaz qui approchent la surface. L'adsorption a une cinétique très rapide due au fait que ce processus ne nécessite pas d'activation parce que il n'y a aucune contrainte de diffusion. À cause de la faible interaction entre gaz et adsorbant dans le processus de physisorption, une quantité importante d'hydrogène ne peut être adsorbée qu'à basse température (<273 K).

### **I.3.4 Stockage par absorption**

Parmi les systèmes de stockage d'hydrogène envisagés, les seuls à avoir aujourd'hui une application commerciale sont les hydrures métalliques de type LaNi<sub>5</sub>, ceux de type AB<sub>2</sub> (employés par exemple dans des cartouches HERA) ou encore de type TiFe (utilisé dans des prototypes de réservoir). Cependant, d'autres matériaux tels que les hydrures métalliques complexes grâce à leur capacité massique potentiellement très importante, ont été développés. À la différence des composés poreux, les hydrures classiques et les hydrures complexes (alanates, borohydrures) absorbent l'hydrogène. Comme il a été décrit précédemment l'interaction initiale entre une molécule d'hydrogène et la surface d'un solide adsorbant est de type Van de Waals. Mais si l'énergie cinétique est suffisante pour relâcher la force de liaison H-H (barrière d'activation), les deux atomes d'hydrogène peuvent être séparés et être plus fortement

attirés vers la surface (chimisorption). Une fois dissociés les atomes d'hydrogène peuvent interagir avec les autres atomes présents sur la surface en formant une couche. Ensuite ces atomes peuvent diffuser à l'intérieur du réseau cristallin et se placer dans des interstices (figure I 4) en générant une expansion du volume. Si la concentration des atomes dans les interstices devient importante (rapport hydrogène/métal H/M\_0.1) une forte interaction H-H existe et une phase hydrure se forme et croît [7]. D'autres éléments légers (Li, B, Na, Al etc.) adsorbent l'hydrogène sous forme ionique et peuvent réagir entre eux en formant des composés nommés hydrures complexes (alanates, borohydrures, imides). Parmi eux, l'alanate de sodium  $\text{NaAlH}_4$  peut réversiblement absorber l'hydrogène grâce à des réactions chimiques. Ce processus peut se réaliser à température modérée (400 K) en ajoutant un catalyseur à base de titane [8, 9] et peut atteindre une capacité massique réversible d'environ 5.5%. Un autre hydrure complexe qui est très étudié est le borohydrure de lithium  $\text{LiBH}_4$  qui peut atteindre une capacité massique d'environ 18%. Ce composé désorbe environ 1 % en masse d'hydrogène à 590 K et il se décompose en LiH. La température de désorption peut être réduite à 373 K en ajoutant du  $\text{SiO}_2$  et la quantité d'hydrogène désorbé à cette température correspond à environ 9% en masse. En conclusion, ce système peut stocker, de façon réversible, environ 13.5 % en masse d'hydrogène au dessous de 770 K. 4.5 % d'hydrogène reste sous forme de LiH qui est stable jusqu'à 1170 K [10].

Enfin, un système basé sur l'amidure de lithium  $\text{LiNH}_2$  a été étudié. Ce système absorbe l'hydrogène de façon réversible à 558 K et à pression atmosphérique et peut atteindre une capacité massique d'environ 6.5% [11, 12].

#### **I.4-Les hydrures:**

Un hydrure est un composé chimique constitué d'hydrogène et d'un autre élément encore moins électronégatif(ou d'électronégativité comparable). À l'origine le terme « hydrure » était strictement réservé à des composés contenant des métaux, mais la définition a été étendue à des composés où l'hydrogène a un lien direct avec un autre élément, et où l'hydrogène est l'élément le plus électronégatif.

Les hydrures peuvent être classés selon les types de liaisons et la nature des substances liées :

\_ Hydrures métalloïdiques à liaison covalente ;

\_ Hydrures métalliques :

- \_ Hydrures ioniques ;
- \_ hydrures à liaison covalente ;
- \_ Composés d'insertion de l'hydrogène dans un réseau métallique

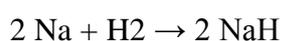
Dans les hydrures contenant des éléments des groupes principaux l'électronégativité, d'un élément par rapport à celle de l'hydrogène détermine si le composé est de l'un des deux premiers types. Les métaux électropositifs, à la gauche du tableau périodique, forment des hydrures ioniques.

#### I.4.1- Hydrures ioniques ou salins

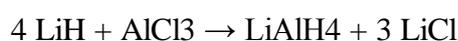
Dans les hydrures ioniques, l'hydrogène se comporte comme un élément électronégatif et capte un **électron** du métal pour former l'ion hydrure (H-) obtenant ainsi la configuration électronique stable de l'hélium ou complétant une orbitale s. L'autre élément est un métal plus électropositif que l'hydrogène, en général un **métal alcalin ou alcalino terreux**. Ces hydrures sont binaires s'ils comportent seulement deux éléments y compris l'hydrogène. La formule chimique des hydrures binaires ioniques est MH, comme dans l'**hydrure de lithium**, ou MH<sub>2</sub>, comme dans l'**hydrure de magnésium**. Les hydrures de gallium, d'indium, de thallium et de lanthanides sont aussi ioniques.

Leur structure est totalement **crystalline**

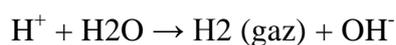
Ils sont préparés en faisant réagir l'élément avec l'hydrogène gazeux, si nécessaire sous pression. Par exemple pour l'hydrure de sodium NaH :



Les hydrures ioniques sont couramment utilisés dans la chimie de synthèse. Ce sont des **bases fortes** et des réducteurs puissants. Cependant l'ion hydrure est un nucléophile dit dur, et donc ne convenant pas pour la réduction de groupement organique comme des **cétones** ou des **aldéhydes**, dans ce cas il agira comme une base. Ces hydrures sont utilisés pour la préparation d'autres hydrures, comme la formation de l'hydrure de lithium et d'aluminium:



Les hydrures ioniques étant des bases fortes, ils sont détruits au contact de l'eau, via une réaction acido-basique.



Cette réaction est exothermique et dégage du dihydrogène, un gaz très inflammable.

#### I.4.2 Hydrures covalents

Dans les hydrures covalents, l'hydrogène est lié par une liaison covalente à des éléments plus électropositifs : bore, aluminium et béryllium. L'hydrogène ne forme pas avec eux des composés réellement ioniques dans les conditions normales (le caractère ionique ou covalent d'une liaison est lié à la différence d'électronégativité).

Les hydrures covalents présentent une faible liaison de London et pour cela sont volatils à la température ambiante et à la pression atmosphérique. Les hydrures d'aluminium et de béryllium sont des polymères, à cause de leurs liaisons multiples. Le borane présente la particularité d'être un dimère en phase gazeuse. Les propriétés des hydrures covalents varient individuellement.

#### I.4.3- Hydrures mixtes

Composé de structure intermédiaire des précédents, les plus utilisés en chimie de synthèse. Les atomes d'hydrogène sont liés de manière covalente à un atome auquel se rajoute naturellement un cation. Les deux plus courants sont le borohydrure de sodium  $\text{NaBH}_4$  et l'aluminohydrure de lithium  $\text{LiAlH}_4$ . Ces composés sont comme les hydrures ioniques des bases et des nucléophiles, mais réagissent plus facilement de cette dernière manière. Ils sont employés pour la réduction de groupements fonctionnels, comme les cétones, aldéhydes, esters, amides ... Le borohydrure de sodium est stable en solution aqueuse basique. Le cyanoborohydrure de sodium et le triacétylborohydrure de sodium peuvent être employés en solution aqueuse légèrement acide.

#### I.4.4- Hydrures interstitiels des métaux de transition

La nature de leur liaison dépend très fort d'un élément à l'autre et change en fonction de conditions externes comme la température, la pression.

L'hydrure de titane est polymérique. Dans d'autres composés, l'hydrogène est interstitiel. La molécule d'hydrogène se dissocie et les atomes d'hydrogène s'installent dans les trous du réseau cristallin. Très souvent, il n'y a pas de stoechiométrie ; il s'agit plutôt d'une solution. L'hydrogène piégé dans le réseau peut y émigrer, réagir avec les impuretés présentes et dégrader les propriétés du matériau.

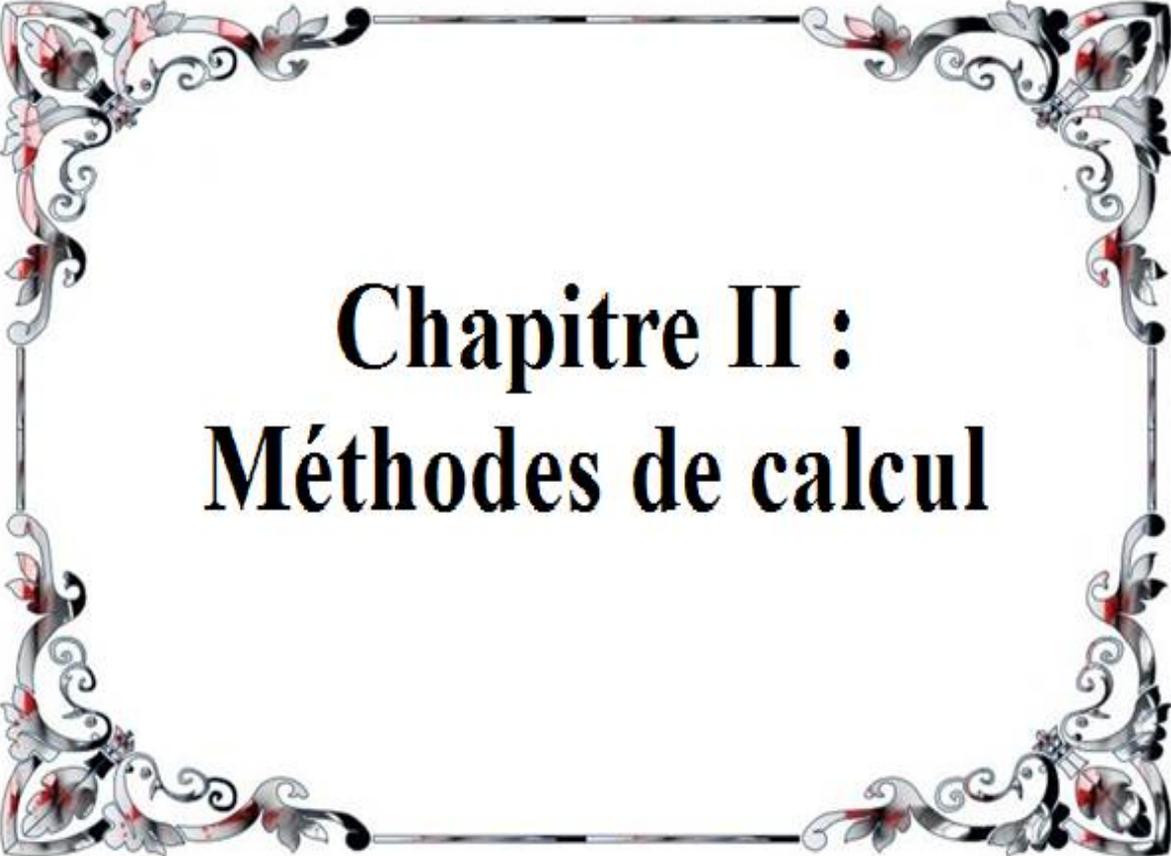
Par exemple, l'hydrure de palladium n'est pas encore tout à fait considéré comme un composé bien qu'il se forme probablement  $\text{PdH}_2$ . La molécule de dihydrogène partage un électron avec le palladium d'une manière encore inconnue et se cache dans les es-

paces de la structure du cristal de palladium. Le palladium absorbe jusqu'à 900 fois son propre volume d'hydrogène à la température ambiante et est ainsi, peut être la meilleure manière de transporter l'hydrogène pour les piles à énergie des véhicules. L'hydrogène est libéré en fonction de la température et de la pression mais non en fonction de la composition chimique.

Les hydrures interstitiels montrent des promesses pour l'emmagasinage de l'hydrogène. Pendant les derniers 25 ans, on a développé beaucoup d'hydrures interstitiels pour absorber et désorber l'hydrogène à la température ambiante et pression atmosphérique. En général, ils sont basés sur des composés intermétalliques. Cependant leur application est encore limitée[13]

**References**

- [1] Éditions Larousse, « lithium » [archive], sur Encyclopédie Larousse en ligne (consulté le 3 novembre 2014)
- [2] Cristina Iuliana (Petrache) STAN, Phases et nouveaux composés à base de magnésium pour le stockage de l'hydrogène. Oct 25, 2011
- [3] : Lenntech, Purification et traitement de l'eau Holding
- [4] Imène medjaou, Etude du premier principe de la phase de Laves de l'alliage  $\text{CaLi}_{2-x}\text{Mg}_x\text{I}$ , mémoire de magister 2010 -2011,, université abou bekr belkaid-tlemcen B.V
- [5] S. M. Aceves, G. D. Berry, J. Martinez-Frias, F. Espinosa-Loza,, Vehicular storage of hydrogen in insulated pressure vessels. Int. J. Hydro. Energy, 2006. **31**2274-2283.
- [6]. A. Pundt, R. Kirchheim, Hydrogen in Metals: Microstructural Aspects. Annu.Rev. Mater. Res., 2006. **36** 555-608
- [7].. K. J. Gross, G. J. Thomas, C. M. Jensen, Catalyzed alanates for hydrogen storage. J. Alloy.Comp., 2002. **330-332** 683-690.
- [8]. B. Bogdanovich, M. Schwickardi, Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials. J. Alloy. Compd, 1997. **253-254** 1-9.
- [9]. A. Züttel, P. Wenger, S. Rentsch, P. Sudan, Ph. Mauron, Ch. Emmenegger,  $\text{LiBH}_4$  a new hydrogen storage material. J. Power Source, 2003. **118** 1-7.
- [10]. P. Chen, Z. Xiong, J. Luo, J. Lin, K. L. Tan, Interaction of hydrogen with metal nitrides and imides. Nature, 2002. **420** 302.
- [11]. W. Luo, ( $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ ): a viable hydrogen storage system. J. Alloy.Comp.,2004. **381** 284-287.
- [12]. Hydrures fondamentaux et leurs groupes substituants *dérivés* (Nomenclature IUPAC, Recommandations 1993, en anglais)

A decorative rectangular border with ornate, symmetrical floral and scrollwork patterns in black, red, and grey, framing the central text.

# **Chapitre II :** **Méthodes de calcul**

## II.1 Introduction

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

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

( $H$  est l'opérateur Hamiltonien,  $\Psi$  la fonction d'onde du système qui dépend des trios coordonnées spatiale des noyaux et des électrons  $\Psi: \Psi[\{R_i\}, \{r_i\}]$  et  $E$  son énergie) mais en pratique le potentiel subi par chaque électron est imposé par le mouvement, non seulement des plus proches voisins mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel. Ceci nécessiterait la solution d'une équation de Schrödinger avec **1023** équations différentielles simultanées. En général, il n'est pas possible de résoudre cette équation et le recours à des approximations s'impose.

### II.1.1 Expression de l'Hamiltonien

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

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

Où

$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla^2$ : l'opérateur énergie cinétique des électrons,

$T_n = -\frac{\hbar^2}{2m_n} \sum_{i=1}^{N_n} \nabla^2$ : l'opérateur énergie cinétique des noyaux,

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

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

$V_{ne}$ : est l'énergie potentiel d'attraction noyaux-électrons.

L'expression totale s'écrit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla^2 + \frac{\hbar^2}{2m_n} \sum_{i=1}^{N_n} \nabla^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^{N_n} \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^{N_e} \sum_j^{N_n} \frac{Z_j}{r_{iR_j}} \quad (\text{II.3})$$

Avec  $e$  la charge élémentaire en Coulomb et  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide en  $F/m$ .

$Z_i$  et  $Z_j$  sont les numéros atomiques des noyaux  $i$  et  $j$ ,

$r_{ij}$  la distance entre deux électrons  $i$  et  $j$  et

$R_{ij}$  la distance entre deux noyaux  $i$  et  $j$  et

$r_i, R_j$  la distance entre un électron  $i$  et un noyau  $j$

La solution de l'équation (II-1) avec (II-3) conduit à la résolution d'un problème à  $Ne + Nn$  particules. Il est plus commode d'utiliser les unités atomiques ( $1/4\pi\epsilon_0 = \hbar^2/2m = e^2/2 = 1$ ) avec la correspondance 1 u.a. de longueur = 1 Bohr = 0.529177 Å et 1 Rydberg = 13.605814 eV = 1/2 Hartree,  $\nabla^2 = \Delta$  le laplacien.

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

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

Avec

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Ne} \nabla^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Nn} \nabla^2 + \sum_{i < j}^{Ne} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i < j}^{Nn} \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} - \sum_i^{Ne} \sum_i^{Nj} \frac{Z_j}{r_{i R_j}} \quad (\text{II.5})$$

### II.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Le calcul des niveaux d'énergie et des fonctions d'onde d'une molécule (même de taille modeste) est une tâche extrêmement lourde. L'approximation de Born-Oppenheimer (BO) permet de la soulager grandement [2]. Cette méthode a été publiée en 1927 par Born et Oppenheimer et est toujours utilisée en chimie quantique.

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

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

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

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

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

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

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

$$H = T_e + V_{ne} + V_{ee}$$

### II.1.3 Approximation de Hartree-Fock

La résolution de l'équation de Schrödinger (II.4) pour un système de  $(Ne+Nn)$  particules en interaction reste trop compliquée, même dans le cas d'un nombre de particules

réduit. C'est pour cette raison que Hartree a considéré, comme première approximation, les électrons comme indépendants, chacun d'eux se mouvant dans le champ moyen créé par les autres électrons et par les noyaux.

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

$$\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{Ne}) = \varphi(\vec{r}_1) \varphi(\vec{r}_2) + \dots \varphi(\vec{r}_{Ne}) \quad (\text{II.9})$$

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

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

l'hamiltonien électronique prend la forme suivante :

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\rho^k = \rho_{tot} - |\rho_k(\mathbf{r})|^2 = \sum_{i, i \neq k}^{Ne} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II.15})$$

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

$$= \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{Ze^2}{r_i} \right) \varphi_i(\mathbf{r}) + \sum_{i, i \neq k}^{Ne} \int d^3 \vec{r}' \frac{\varphi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.16})$$

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

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

- Un gros problème, c'est que chaque électron ressent sa propre charge
- La fonction d'onde d'Hartree ne satisfait pas le principe d'exclusion de Pauli
- D'où une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on échange deux Electrons En 1930 Fock à montré que les solutions de l'Hamiltonien (II.11) ne respect pas le principe d'exclusion de Pauli car elles ne sont pas antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons quelconques. L'antisymétrisation de la fonction d'onde nécessite le changement de signe de la fonction d'onde Lorsqu'on inter change deux électrons soit :

$$\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{Ne}) = - \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{Ne}) \quad (II.17)$$

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

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

$$\varphi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \dots & \varphi_N(r_1) \\ \varphi_1(r_2) & \dots & \varphi_N(r_2) \\ \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(r_N) & \dots & \varphi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (II.18)$$

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

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

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

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

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

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

## **II.2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)**

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

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

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

### **II.2.1 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn**

#### **a) Le premier théorème [6]**

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

#### **b) Le deuxième théorème (principe variationnel):**

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

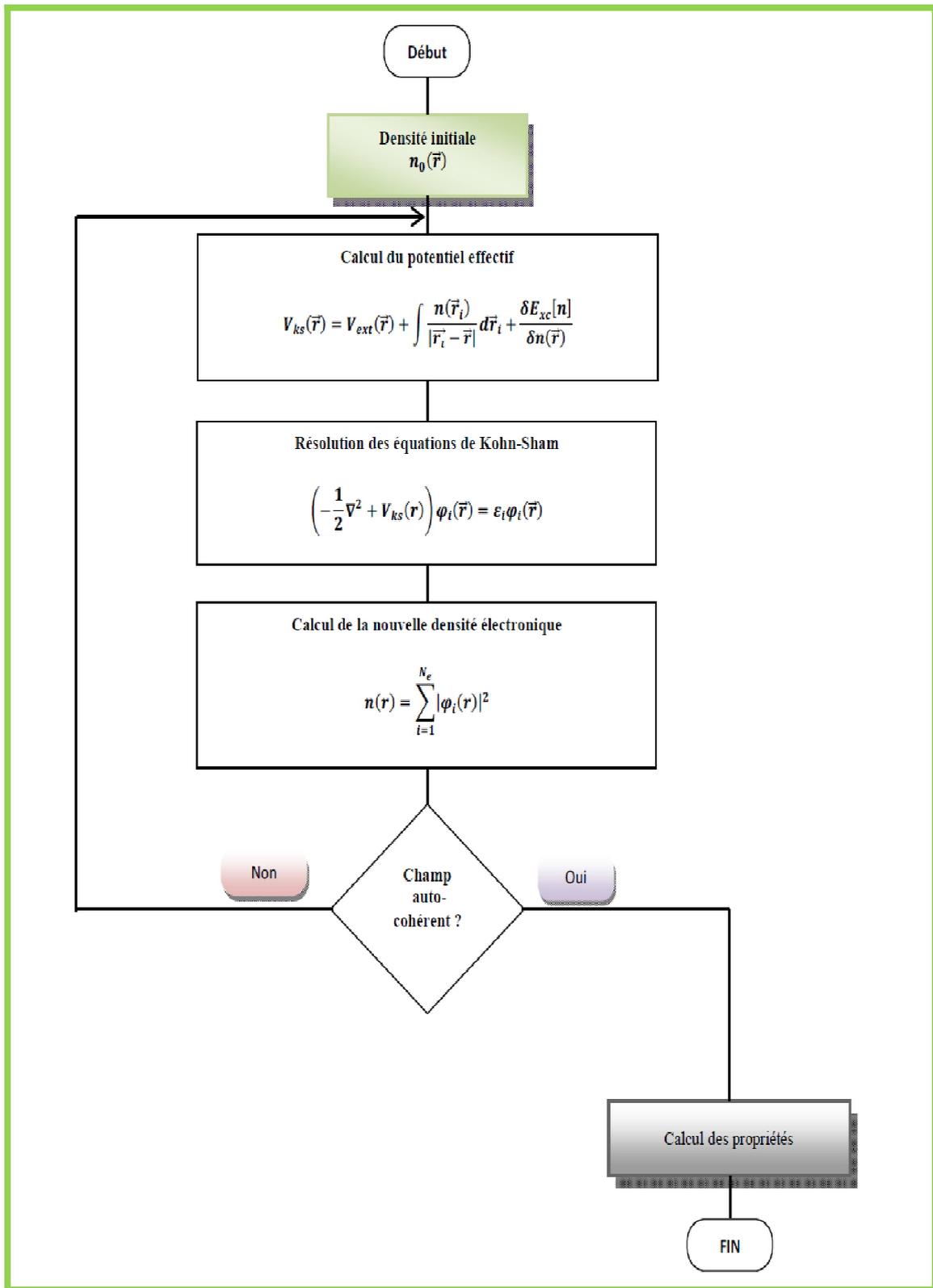


Figure II-1 : processus de résolution des équations de Hartree-Fock ou de Kohn-Sham

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

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

La connaissance exacte du potentiel d'échange corrélation signifie que nous avons résolu exactement le problème de multi-corps. Parmi les approximations les plus utilisées actuellement est l'approximation locale de densité (LDA) qui substitue localement la densité d'énergie  $\varepsilon_{xc}$  d'échange corrélation d'un système non homogène par celle d'un gaz d'électrons de même densité.

### II.3.1 Approximation total de la densité LDA

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

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) d^3r \quad (\text{II.20})$$

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{II.21})$$

Où  $\varepsilon_c(\rho)$  est l'énergie de corrélation, et  $\varepsilon_x(\rho)$  est l'énergie d'échange- par électron.

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

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

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r)) d^3r \quad (\text{II.22})$$

Où  $\rho = \rho^\uparrow(r) + \rho^\downarrow(r)$

Les  $\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r)$  désignent respectivement les densités d'électrons associées aux états de spin up ( $\uparrow$ ) et down ( $\downarrow$ ).

### II.3.2 L'approximation généralisée de gradient GGA

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

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})\nabla\rho(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (II.23)$$

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

## II.4 Méthodes de calcul

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

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

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen, est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [12,13]. Dans cette approche, l'espace dans la matière est divisé en deux régions : une région sphérique proche du noyau des atomes dite sphère MT « *muffin-tin* » est une région interstitielle (figure II-2) Dans la méthode LAPW, on doit avoir la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT. Le potentiel atomique s'écrit sous la forme suivante:

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}r} & \text{à l'extérieur de la sphère} \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & R < R_{MT} \text{ à l'intérieure de la sphère} \end{cases} \quad (II.24)$$

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

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

### Méthode APW

Cette méthode APW (Augmented Plane Wave) a été proposée pour la première fois par Slater en 1937 [12], où il expose au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde qui sont de la forme « *Muffin-Tin* » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon  $R_a$ . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère *MT* et ondes planes dans la région interstitielle (Figure II.2).

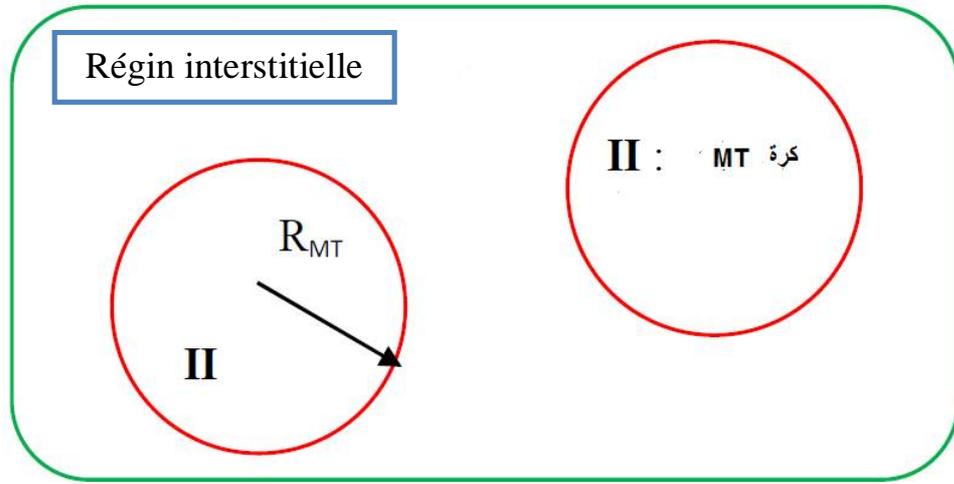


Figure II.2 : Potentiel Muffin-Tin

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

$$\varphi(R) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)R} & R > R_{MT} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(R) Y_{lm}(R) & R < R_{MT} \end{cases} \quad (II.25)$$

Où  $R_{MT}$  représente le rayon de la sphère MT et  $\Omega$  le volume de la maille.  $C_G$  et  $A_{lm}$  sont les coefficients du développement en harmonique sphérique  $Y_{lm}$ . La fonction  $U_l(R)$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

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

$V(R)$  représente le potentiel *Muffin-Tin* et  $E_l$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.26) sont orthogonales à tout état propre du coeur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [14] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_1 - E_2) R U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 U_1}{d^2 R} - U_1 \frac{d^2 U_2}{d^2 R} \quad (II.27)$$

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

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

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubiques à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau. Pour assurer la continuité de la fonction  $\varphi(r)$  à la surface de la sphère  $MT$ , les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $CG$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, on trouve :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i}{\Omega^{\frac{1}{2}} U_l(R_l)} \sum_G C_G J_l(|K + g|R_{MT}) Y_{lm}^*(K + G) \quad (II.28)$$

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

### **Principes de la méthode FP-LAPW**

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

Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode APW (II.39) et la fonction  $U_{l0}$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dR^2} + \frac{l(l+1)}{R^2} + V(R) - E_l \right\} R \dot{U}_l(R) = R U_l(R) \quad (II.29)$$

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

$$\varphi(R) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)R} & R > R_{MT} \\ \sum_{lm} \{ A_{lm} U_l(R) + B_{lm} \dot{U}_l(R) \} Y_{lm}(R) & R < R_{MT} \end{cases} \quad (II.30)$$

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

### **II.4.2 La méthode des pseudopotentiels abinitio**

Les électrons de valence déterminent presque toutes les propriétés physiques des matériaux en formant des liaisons chimiques et en se délocalisant dans le solide. L'interaction des électrons de valence avec les noyaux et électrons de cœur peut être remplacée par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le potentiel créé par le noyau. Ce potentiel effectif est appelé un pseudopotentiel. Le pseudo potentiel permet donc de réduire le nombre d'électrons à prendre en compte dans le calcul et aussi de réduire le nombre d'ondes planes nécessaire à la description des fonctions d'ondes du solide. Ceci conduit à réduire le volume de calcul et d'abrégé le temps d'exécution.

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

Le pseudopotentiel doit satisfaire les critères suivants :

- ✓ Il doit tenir en compte de l'interaction avec le noyau écrantée, la répulsion électronique (Hartree), la répulsion due au principe de Pauli et l'interaction échange corrélation
- ✓ L'effet relativiste des électrons de cœur pour les atomes lourds.
- ✓ Il doit assurer la continuité de la fonction d'onde.

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

### **II.4 .3 Code WIEN2K**

WIEN2k [16] est un logiciel qui permet la résolution des équations de Kohn et Sham dans un cristal périodique. Les fonctions d'onde de Kohn et Sham sont traitées dans une approche de type LAPW (Linearized Augmented Plane Waves). Le potentiel de Kohn et Sham est décrit dans une approximation de type muffin-tin : la cellule élémentaire (unitaire) du cristal est partitionnée en une série de sphères atomiques centrées sur les atomes et une zone interstitielle entourant ces sphères. Ce potentiel a la périodicité du réseau de Bravais. Les fonctions d'onde de Kohn et Sham sont des ondes de Bloch, ou  $k$  est un vecteur d'onde appartenant à la première zone de Brillouin.  $k$  est développée sur une base de fonctions d'onde bien adaptées au potentiel de type muffin-tin. Ce code est composé de trois parties:

- Création de fichier structure (.struct)

Introduction des positions atomiques, groupe de symétrie spatial, rayon muffin-tin de chaque atome, et les paramètres du réseau

- L'initialisation

NN: c'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du coeur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY: Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN: il génère une maille  $k$  dans la zone de Brillouin.

DSTART: Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Cycle autocohérent SCF.

Un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes:

LAPW0: génère le potentiel pour la densité.

LAPW1: calcule les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2: calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE: calcule les états du coeur et les densités.

MIXER: mélange les densités d'entrée et de sortie.

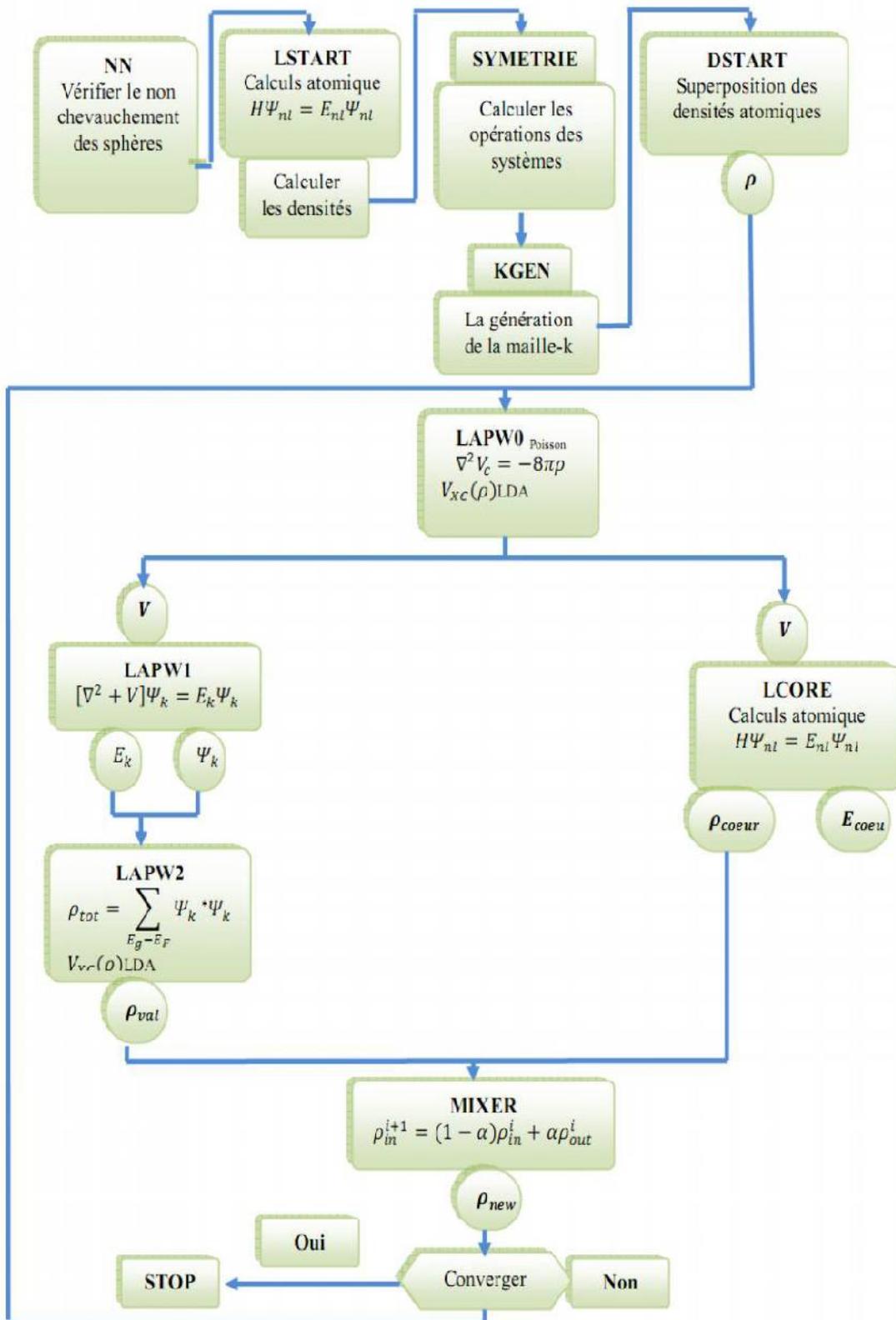


Figure II.3 : processus de la méthode WIEN2K

**Références**

- [1] M. Adel F. Al Alam : Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures électronique et magnétique et de liaison chimique des Hydrures d'Intermétalliques, jan15, 2014
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. **87** 57 (1927).
- [3] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. 24, 89 (1928) V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930).  
Roothaan-Hall equations
- [4] P. S. Moussounda : Adsorption et Activation du Méthane et du Méthanol sur la surface (100) du Platine : une étude par la fonctionnelle de la densité. Elsevier, 10 Avril 2012 .
- [5] E. Wigner, Phys. Rev. **46**,1002 (1934).
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev B.**136**. 864 (1964).
- [7] W. Kohn and L. J. Sham. Phys.Rev **140 (4A)** 1133 (1965).
- [8] W.Koch, M.C .Holthansen, « A Chamist's Guide To Density Functional Theory ».  
seconde  
edition. Publ :Wiley-VCH (july 11, 2001).
- [9] J.P.Perdew, K.Burke, and M.Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [10] G. Garcia, C. Elsässer, S. Louie, and M. Cohen, Phys. Rev. B **46**, 9829 (1992).
- [11] A. Zupan, P. Blaha, K. Schwartz, and J. P. Perdew, Phys. Rev. B **58**, 11266 (1998).
- [12] J.C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [13] J.C. Slater, Advences in Quantum Chemistry **1**, 35 (1964).
- [14] O.K. Andersen and O. Jepsen, Phys. Rev. Lett. **53**, 2571 (1984).
- [15] N. Ashcroft and N. Mermin, Physique des solides (EDP Sciences, 2002).
- [16] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave and Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwartz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001.

A decorative rectangular border with ornate, symmetrical floral and scrollwork patterns in black, grey, and red, framing the central text.

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

### 3.1 Introduction

Le but de notre travail est d'examiner la stabilité énergétique des hydrures de lithium qu'ils peuvent servir de réservoir convenable pour le stockage de l'hydrogène réversiblement et avec une grande quantité. La première étape est consacrée à calculer les énergies totales à l'état fondamentale. La deuxième étape est consistée à déterminer la paire (Figure III.1) convenable entre le composé Li\_229 et les hydrures du LiH qui vérifie au premier stade la réversibilité de l'hydrogène, et au deuxième stade la grande quantité de l'hydrogène.

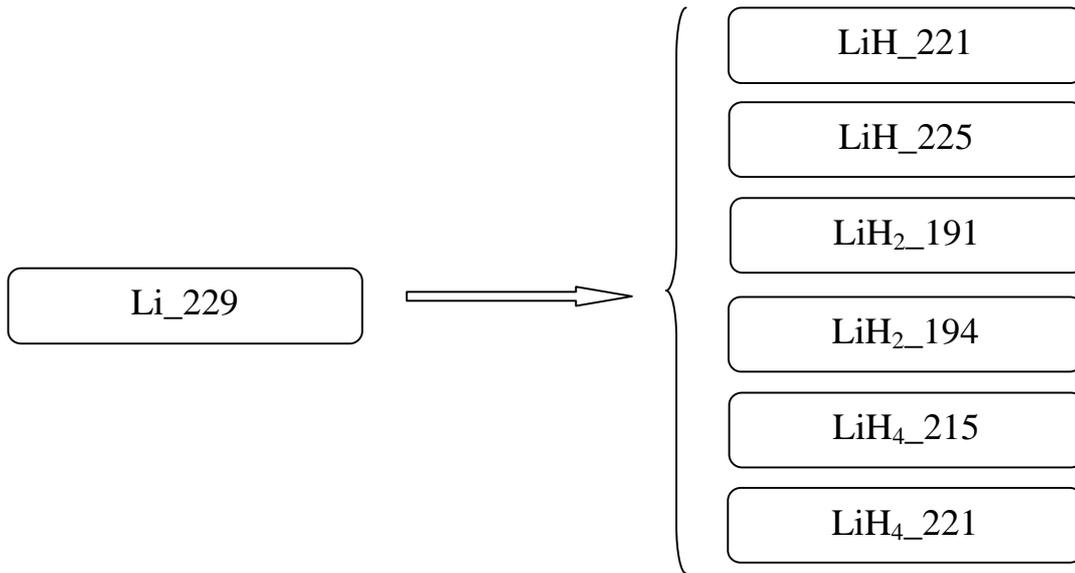


Figure III.1 : Paires étudiées entre le Li\_229 et leurs hydrures

Les hydrures du système Li\_229 se forment selon les équations suivantes :



### III.2 Détail du calcul

Nos calculs ont été effectués à l'aide du code de calcul *ab-initio* WIEN2K [1] en utilisant la méthode des ondes planes linéaires augmentées à potentiel complet FP-LAPW, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et l'approximation du gradient généralisé GGA, adoptée pour l'énergie d'échange et corrélation [2].

#### III.2.1 Préparation du fichier principale

- Ouvrir le programme WIEN2K
- Ouvrir la fenêtre STRUCT-GEN
- Entrer les données cités dans le tableau III .
- $R_{mt}(H)=1.2$  et  $R_{mt}(Li) = 1.8$

hydrures	RESEAU	Groupe spatial	Paramètre de maille expérimental	Coordonnées d'atomes	
				Li	H
LiH_225	NaCl	225,Fm3m	4,083Å <sup>o</sup> [7,8].	0,0,0	0.5,0.5,0.5
LiH_221	Cubique	221,Pm3m		0,0,0	0.5,0.5,0.5
LiH <sub>2</sub> _191	Hexagonal	191P <sub>6</sub> /mmm		0,0,0	0.333,0.666,0.5 0.666,0.333,0.5
LiH <sub>2</sub> _194	Hexagonal	194, P63/mmc		0.333, 0.666,0.062	H1 (0, 0, 0) 0.83, 0.667,0.25
LiH <sub>4</sub> _221	Cubique	215, P-43m		0, 0, 0	0.333, 0.333, 0.333
LiH <sub>4</sub> _215	Cubique	221, Pm-3m		0.0, 0.0, 0.0	(0.5, 0.0, 0.0) (0.5, 0.5, 0.5).

**Tableau III.1** Les paramètres structuraux de Li-H

Nous avons commencé, tout d'abord, par faire un test de convergence des paramètres du calcul. Plus précisément le paramètre de coupure (cutoff)  $RMT \cdot K_{max}$  qui contrôle la taille des bases et le nombre de points utilisé dans l'échantillonnage de la zone de Brillouin. RMT est le plus petit rayon des sphères muffin-tin, et  $K_{max}$  représentant la valeur maximale du vecteur d'onde dans le développement en ondes planes[3]. .

Pour ce faire : nous stabilisons Rmt et varions les valeurs des points  $K_{max}$  dans la gamme [500 – 4000] à pas 500, on observe que l'énergie varie très légèrement entre les nombres de points k de 2500 et de 4000, et elle se stabilise entre les nombres de points k de 3000 et de 4000 de l'ordre de  $10^{-4}$  après la virgule. Donc le choix du nombre de points k optimal est de 3000. De la même manière, nous avons fixé le nombre de points k à la valeur optimale de 3000 en variant le paramètre de coupure de 5 à 10 avec un pas de 0.5. On observe que l'énergie se stabilise à la valeur optimale de  $RmtK_{max}$  égale à 7.

### **III.3 Propriétés structurales des systèmes Li-H**

Nous avons proposé une étude théorique de sept structures cristallines Li<sub>229</sub> et leurs hydrures (six hydrures). L'hydrure de LiH<sub>225</sub> a des données expérimentales connues. Les cinq hydrures restants sont développés théoriquement dans lesquels l'hydrogène est stocké. Les figures III.2-III.8 représentent les structures cristallines du composé Li<sub>229</sub> et les hydrures LiH<sub>221</sub>, LiH<sub>225</sub>, LiH<sub>219</sub>, LiH<sub>214</sub>, LiH<sub>215</sub> et LiH<sub>221</sub>.

Nous effectuons l'optimisation du volume dans le sens de compression et de dilatation afin de balayer le graphe qui décrit les variations des énergies totales en fonction du volume à l'état d'équilibre (Figures III.9-III.14). Les valeurs de l'énergie en fonction du volume sont interpolées par l'équation d'état de Murnaghan [4,5] donnée par:

$$E = E_0 + \left[ \left( B \cdot \frac{V}{B_0} \right) (B_0 - 1) \cdot \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B_0} - B_0 \cdot V_0 (B_0 - 1) \right] / 14703,6 \quad (\text{III.37})$$

Où  $B_0$  et  $B_0'$  sont respectivement le module de compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression (la compressibilité), et  $V_0$  le volume à l'équilibre de la maille élémentaire (Unitcell). L'interpolation permet d'estimer le module de compression, sa dérivée ainsi que le volume d'équilibre et l'énergie de l'état fondamental.

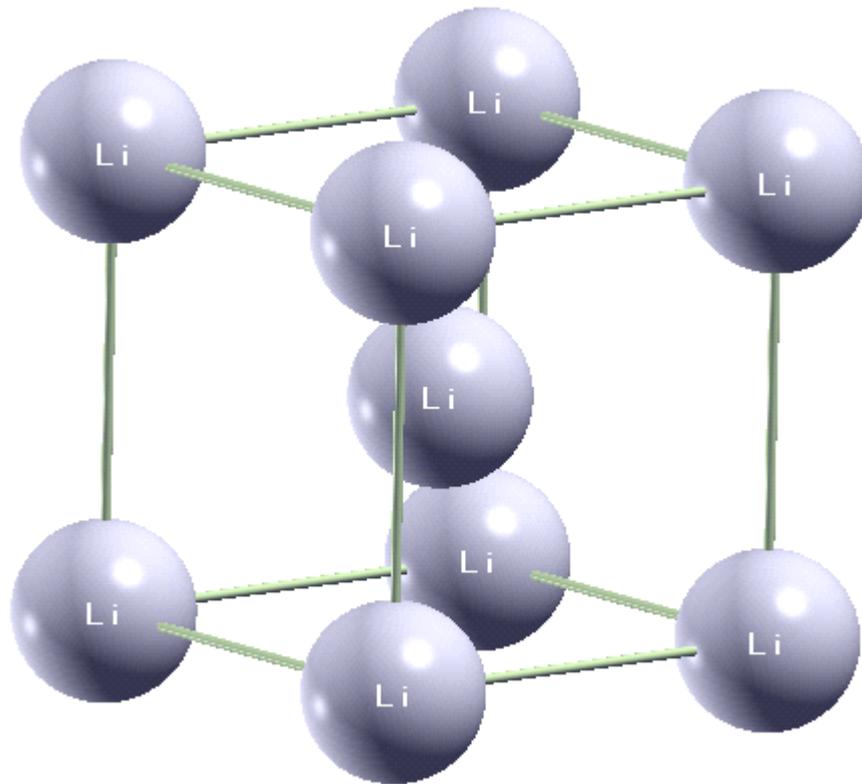


Figure III.2 : Structure du composé Li<sub>229</sub>

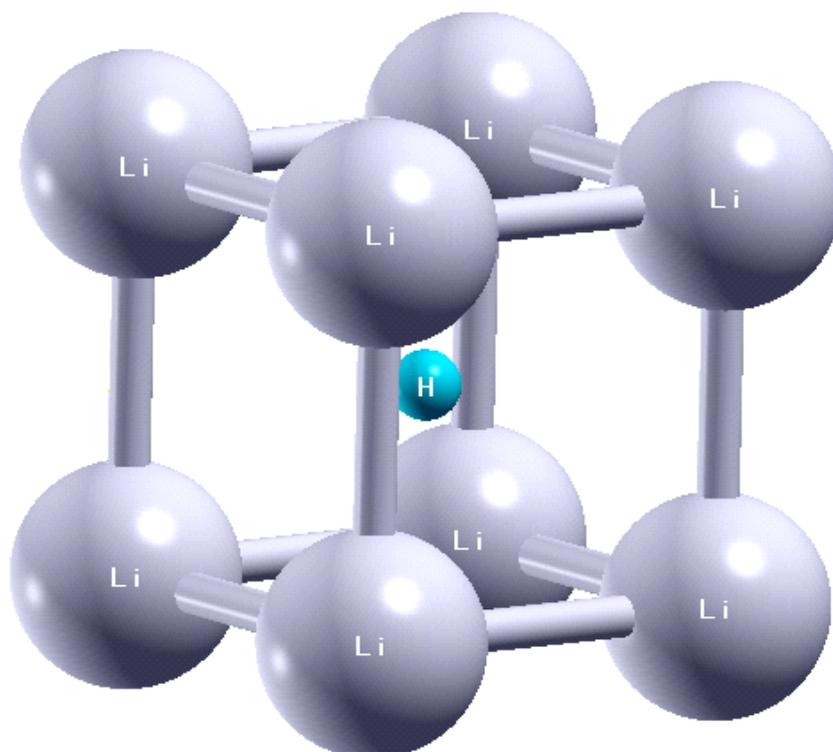


Figure III.3 : Structure de l'hydruire LiH<sub>221</sub>

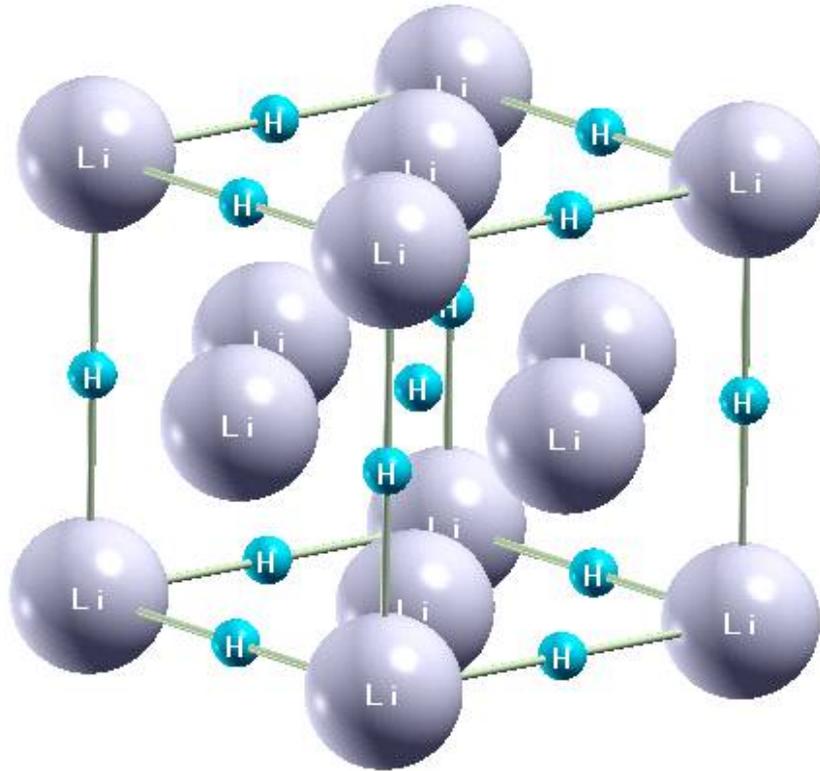


Figure III.4 : Structure de l'hydruire  $\text{LiH}_{225}$

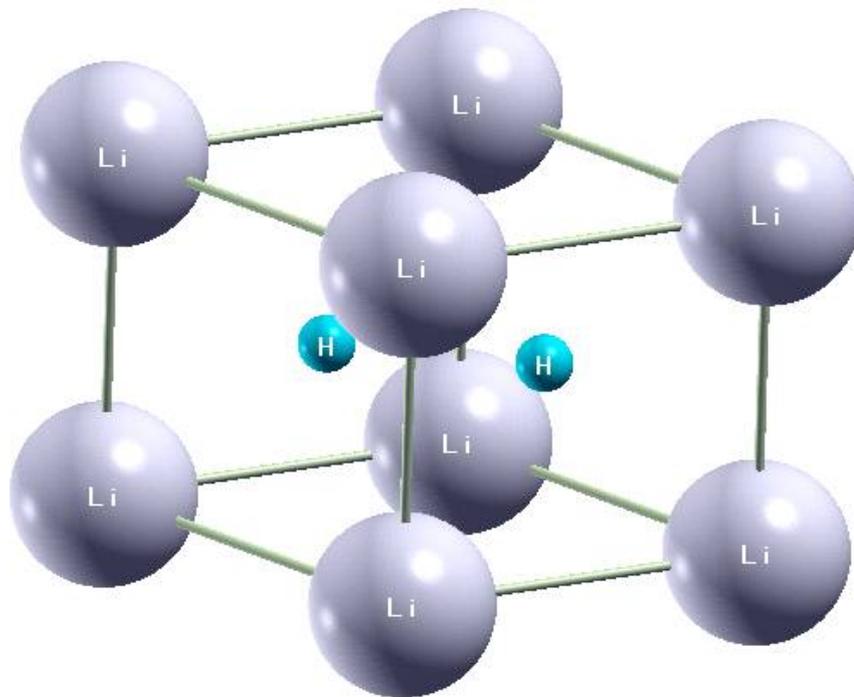


Figure III.5 : Structure de l'hydruire  $\text{LiH}_2_{191}$

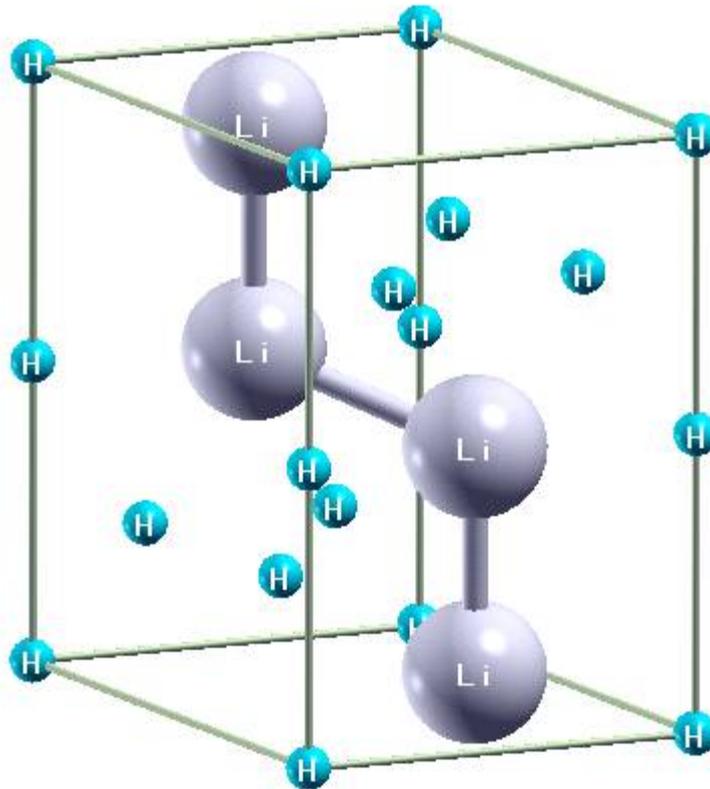


Figure III.6 : Structure de l'hydruire  $\text{LiH}_2_{194}$

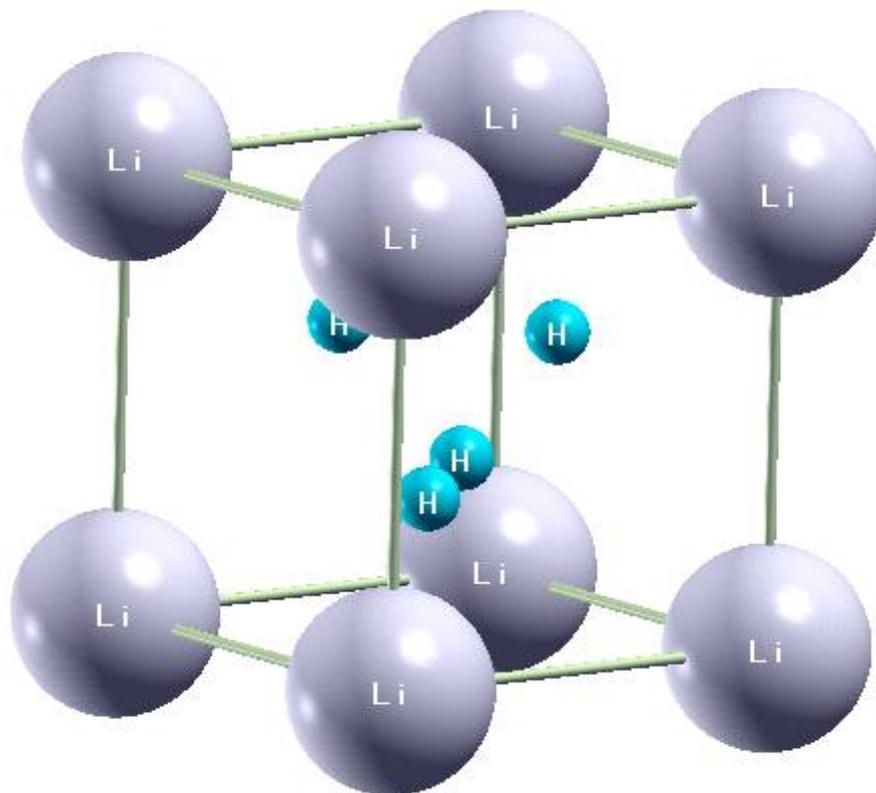


Figure III.7 : Structure de l'hydruire  $\text{LiH}_4_{215}$

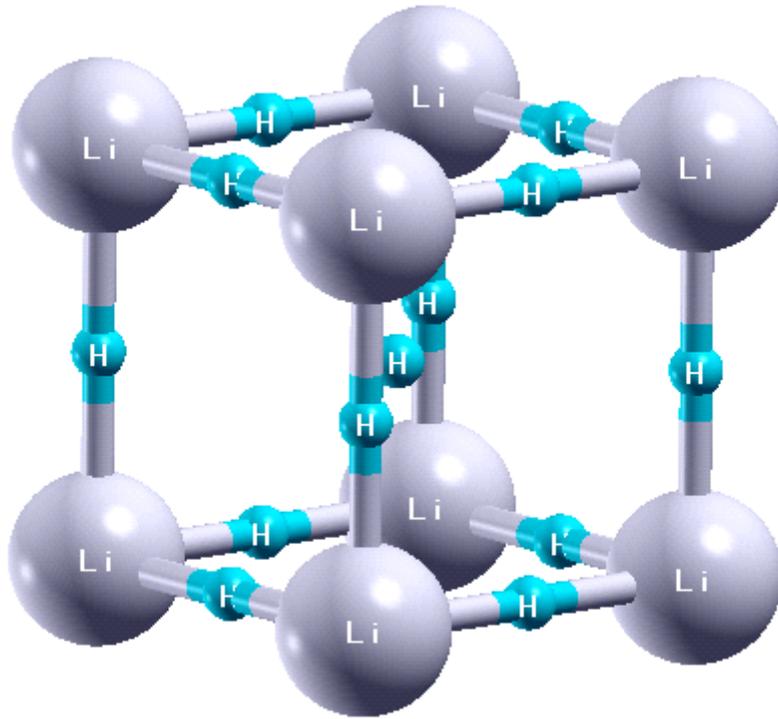


Figure III.8 : Structure de l'hydruire  $\text{LiH}_4_{221}$

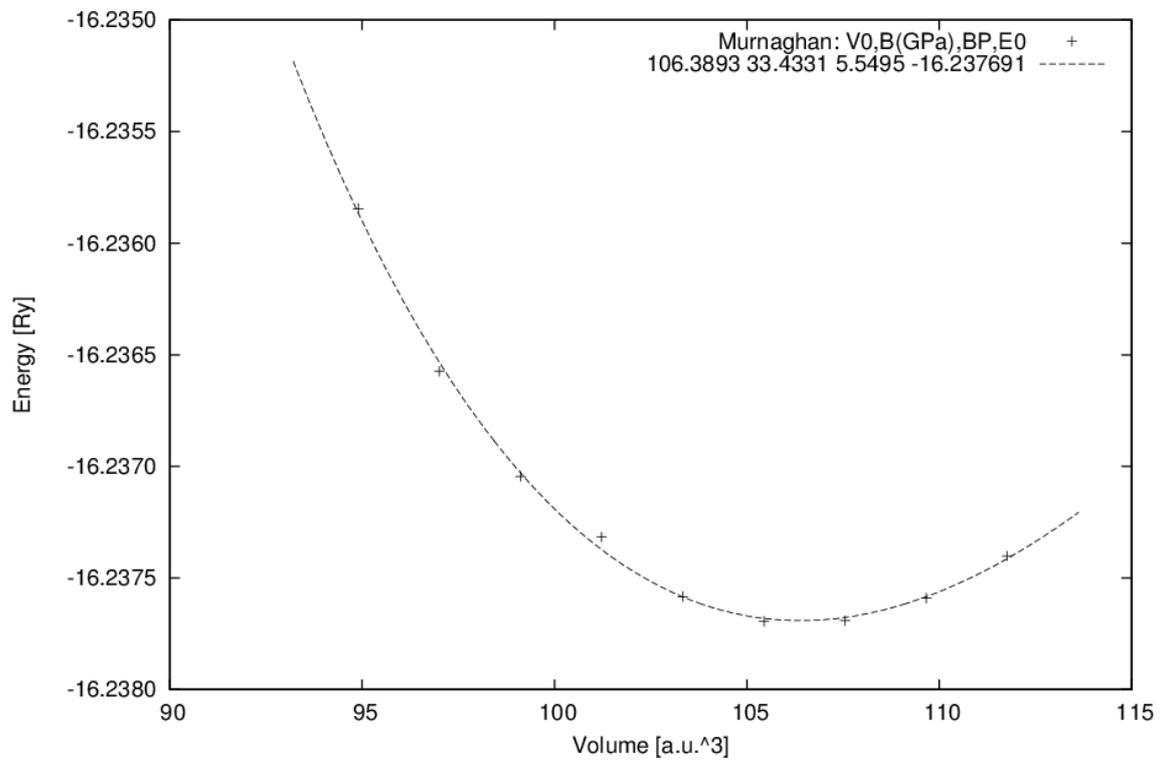


Figure III.9 : Evolution de l'énergie totale en fonction du volume  $\text{LiH}_{221}$

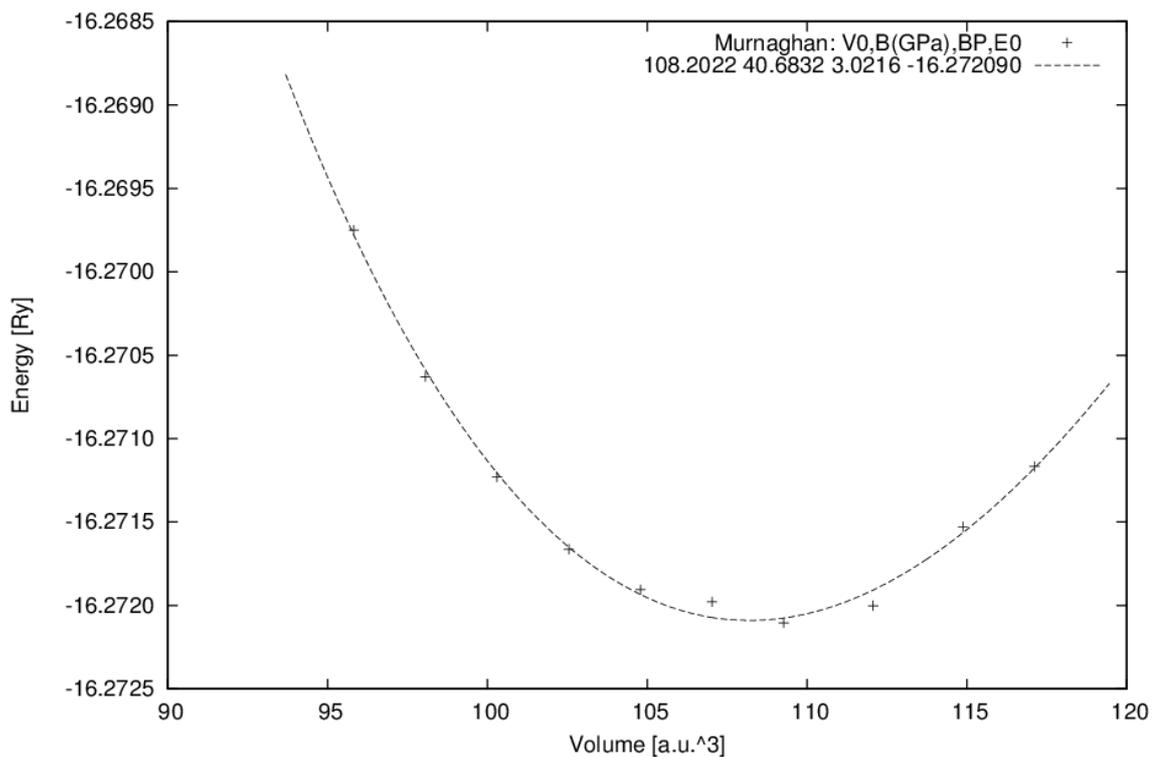


Figure III.10 : Evolution de l'énergie totale en fonction du volume LiH<sub>225</sub>

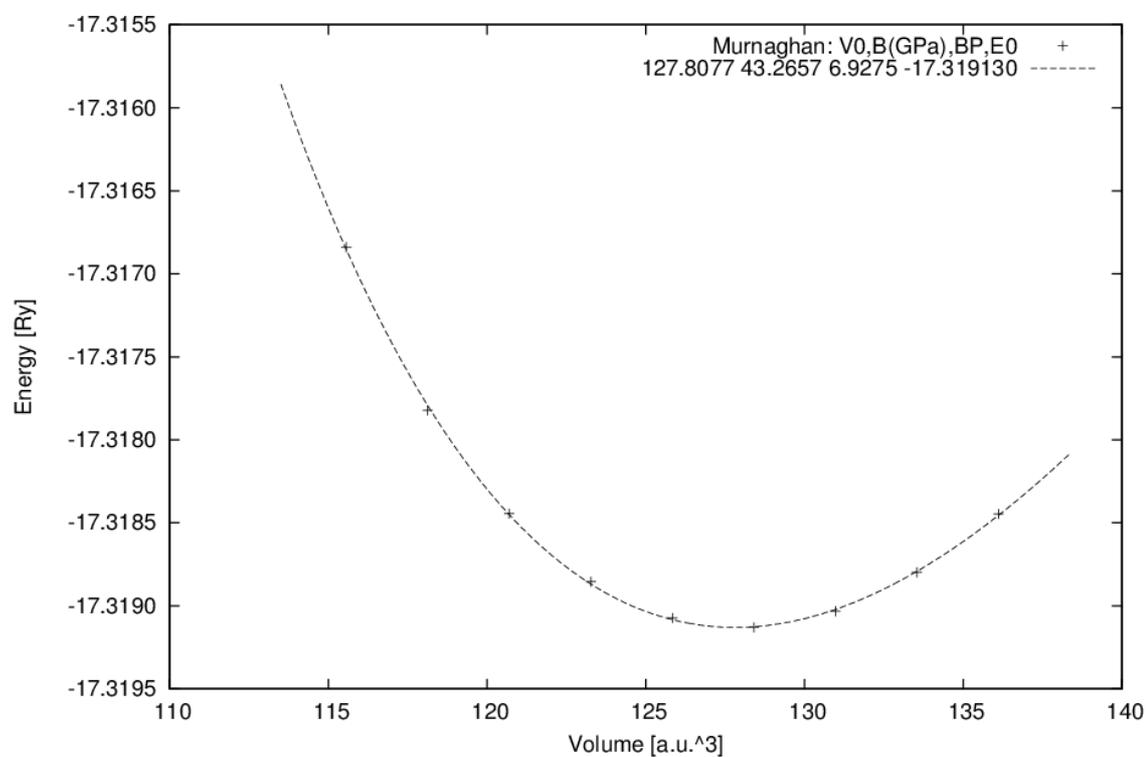


Figure III.11 : Evolution de l'énergie totale en fonction du volume LiH<sub>2\_191</sub>

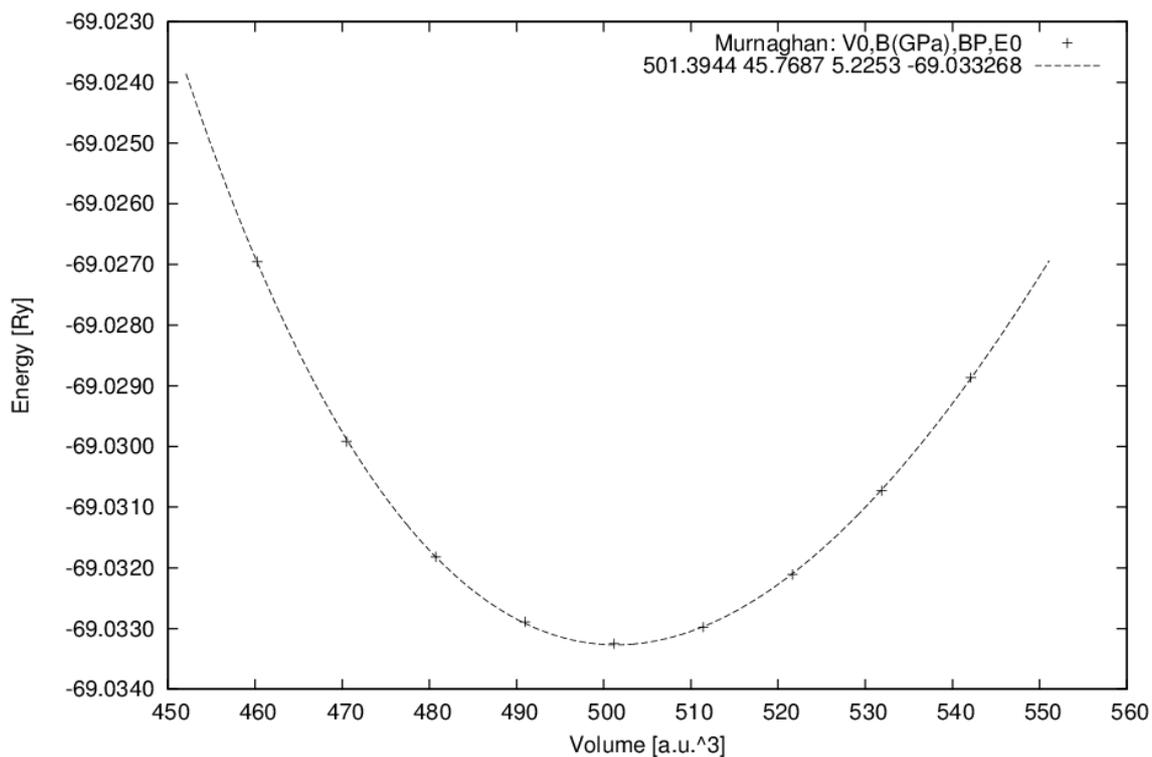


Figure III.12 : Evolution de l'énergie totale en fonction du volume LiH<sub>2</sub>\_194

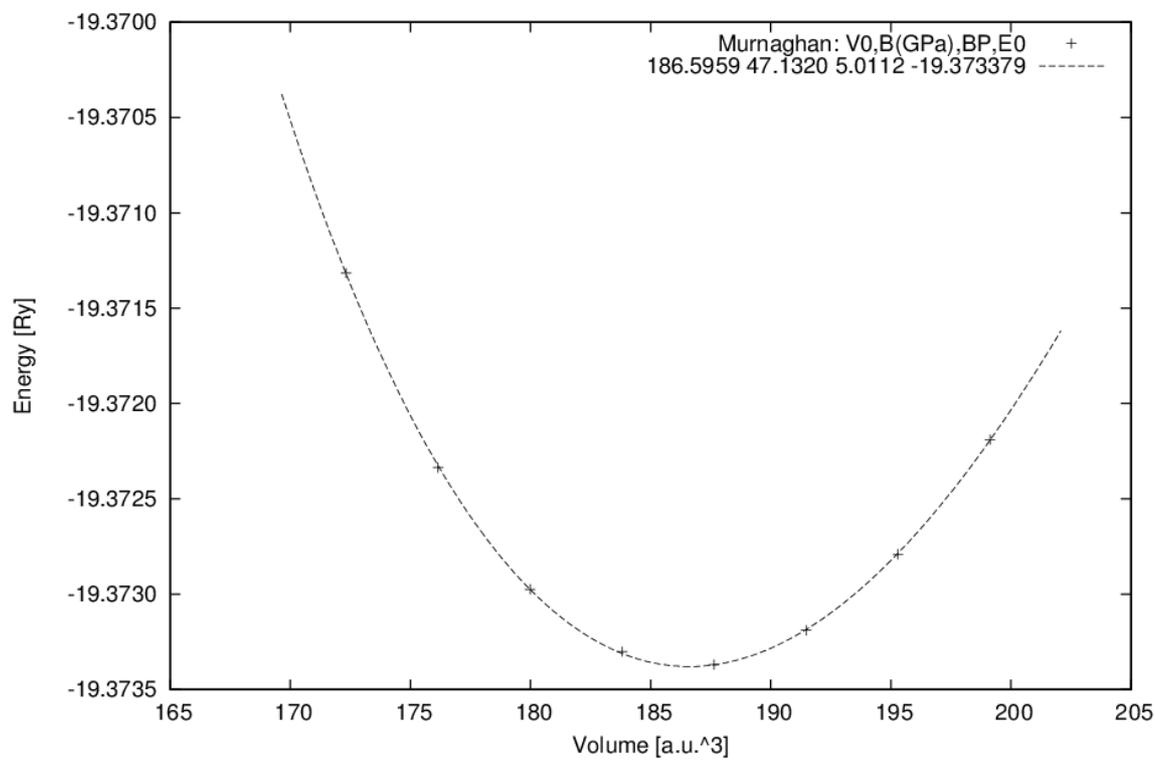
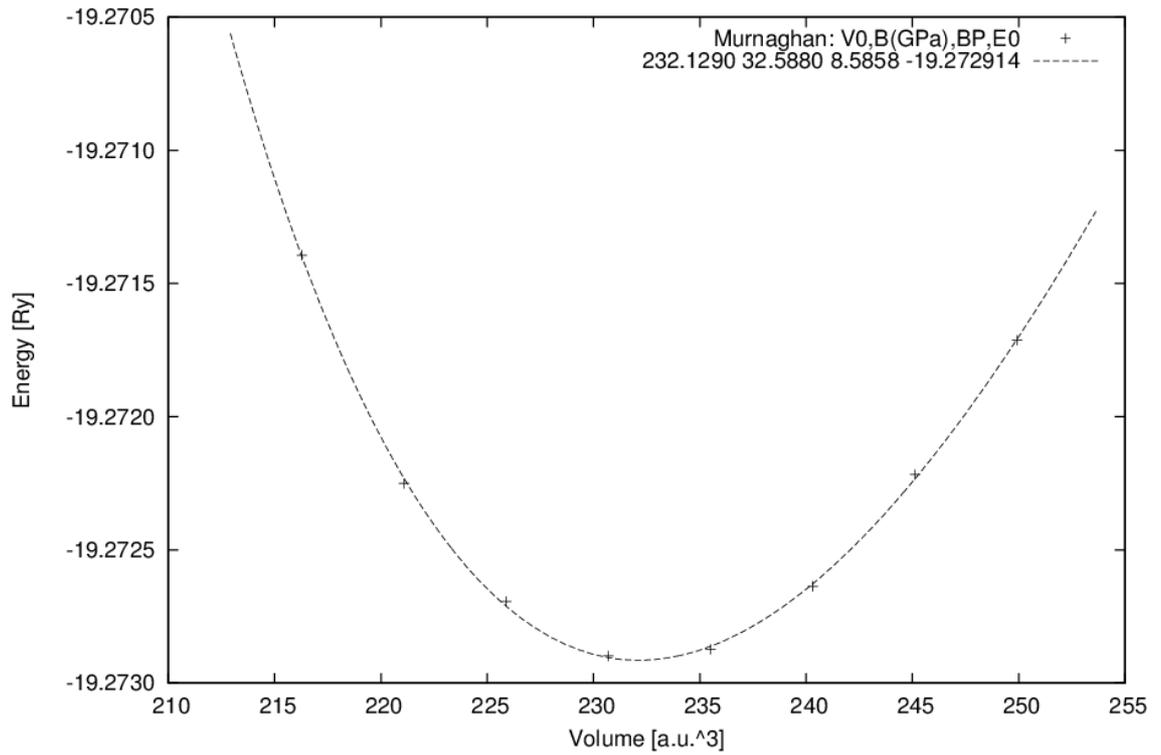


Figure III.13 : Evolution de l'énergie totale en fonction du volume LiH<sub>4</sub>\_215



**Figure III.14** : Evolution de l'énergie totale en fonction du volume LiH<sub>4</sub>\_221

Les paramètres calculés à l'équilibre du composé Li<sub>229</sub> et leurs hydrures sont données dans le tableau III.2.

**Tableau III.2:** Paramètres structuraux de Li-H à l'état fondamental

Composés	Réseau	Groupe spatial	Positions de Wyckoff		Paramètres des mailles (Å)		
			Li	H	a	b	c
Li_229	Cubique	229	1a	/	3.491	3.491	3.491
LiH_221	Cubique	221	1a	1b	2.5075	2.5075	2.5075
LiH_225	Cubique	225	4a	4b	4.0028	4.0028	4.0028
LiH <sub>2</sub> _191	Hexagonale	191	1a	2d	2.9493	2.9493	2.5141
LiH <sub>2</sub> _194	Hexagonale	194	4f	2a	3.9689	3.9689	5.4469
				6h			
LiH <sub>4</sub> _221	Cubique	221	1a	1b	3.2522	3.2522	3.2522
				3d			
LiH <sub>4</sub> _215	Cubique	215	1a	4e	3.0239	3.0239	3.0239

**Tableau III.3:** Volume d'équilibre, module de compression, compressibilité et énergie totale des hydrures de Li\_229

Composés	V <sub>0</sub> (Bohr) <sup>3</sup>	B <sub>0</sub> (GPa)	B <sub>p</sub>	E <sub>0</sub> (Ry)
LiH_221	106.3893	33.4331	5.5495	-16.237691
LiH_225	108.2022	40.6832	3.0216	-16.272090
LiH <sub>2</sub> _191	127.8077	43.2657	6.9275	-17.319130
LiH <sub>2</sub> _194	501.3944	45.7687	5.2253	-17.269325
LiH <sub>4</sub> _221	186.5959	47.1320	5.0112	-19.373379
LiH <sub>4</sub> _215	232.1290	32.5880	8.5858	-19.272914

### III.4 Densité d'état électronique DOS

La densité d'état électronique représente le nombre d'états électronique dans une unité de volume, c'est une fonction qui ne dépend que de l'énergie et une entité très fiable pour calculer et déterminer les propriétés physiques tel que : électronique, optique, magnétique, et chimique des matériaux [3]

Les densités d'états total des hydrures du système  $\text{LiH}_n$  ( $n=1,2,4$ ), en fonction de l'énergie en eV, sont représentées dans les figures III.15). Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies.

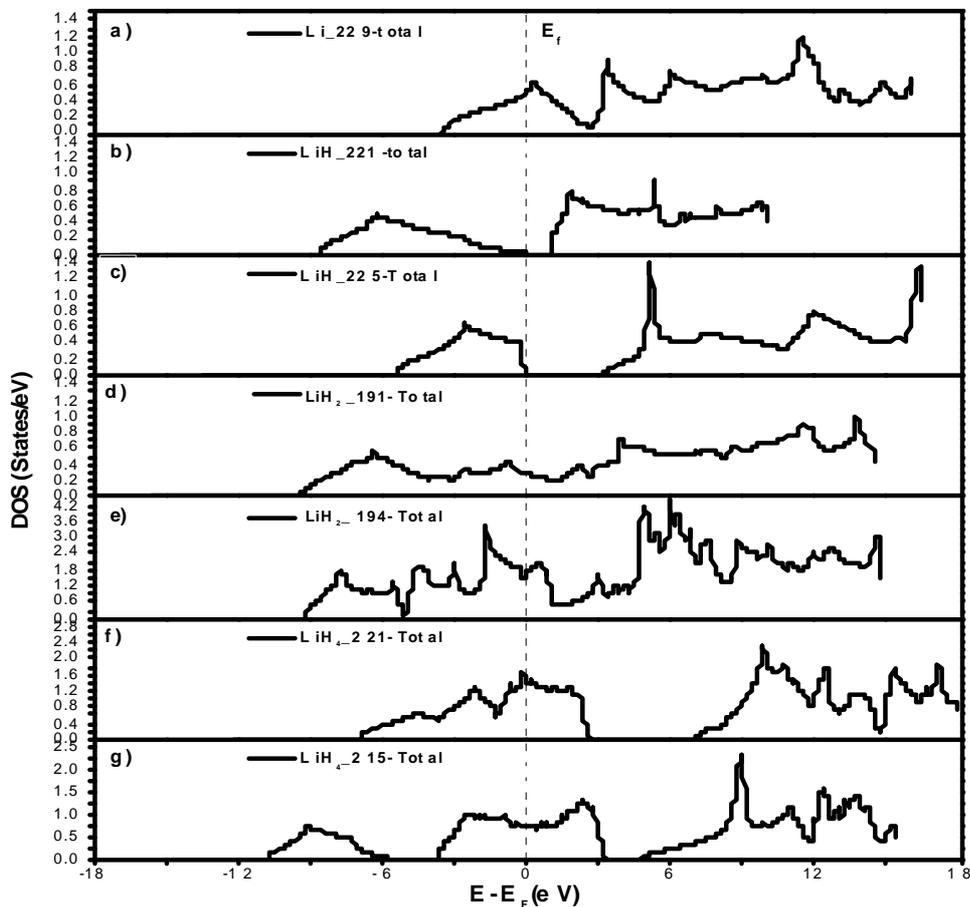


Figure III.15: Densité d'état électronique DOS du système LiH

Le niveau de Fermi est représenté par la ligne discontinue

**Interprétation :**

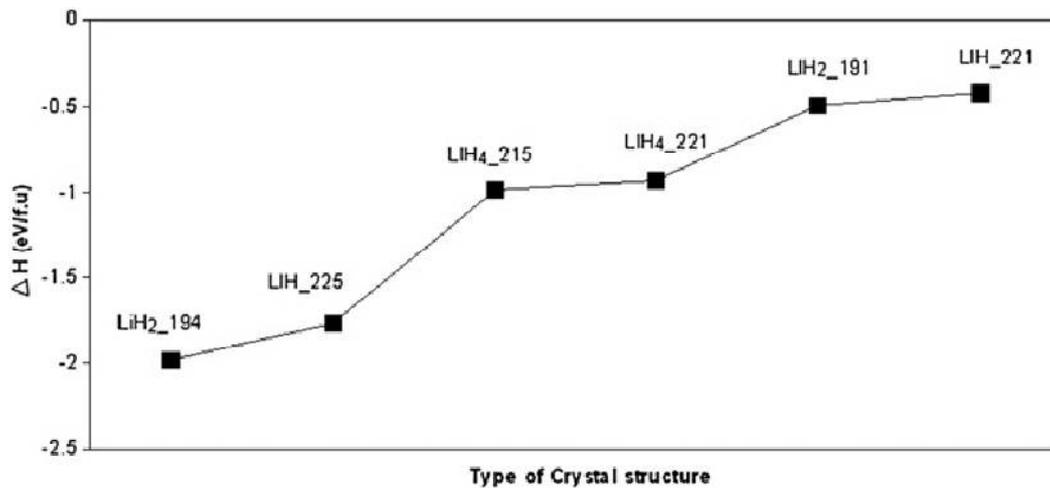
- (a) Dans Li<sub>229</sub> on remarque que le DOS commence de -4ev (spectre continu), qu'il est important au niveau de fermi : ce qui laisse dire que c'est un métal
- (b) Dans l'hydrure LiH<sub>221</sub> on observe un DOS depuis -9ev à 0ev (niveau de fermi) ensuite un gap(bande interdite) de petit intervalle qui laisse croire que c'est un isolant (selon la largeur de E<sub>G</sub>)
- (c) Pour l'hydrure LiH<sub>22</sub>( on remarque un DOS depuis -5e v à 0ev ensuite un gap important ce qui donne illusion que c'est un isolant
- (d) Dans l'hydrure LiH<sub>2191</sub> le DOS est remarqué depuis -10ev et est continu avec des valeurs instables alors il a un aspect métallique
- (e) L'hydrure LiH<sub>2194</sub> le DOS est remarqué dans le même intervalle que celui de l'hydrure LiH<sub>2191</sub> avec des valeurs plus importantes
- (f) Pour l'hydrure LiH<sub>4221</sub> le DOS est remarqué depuis -6ev à 3ev y compris le niveau de fermi, on observe aussi un gap important depuis 3ev à 7ev (métal)
- (g) L'hydrure LiH<sub>4215</sub> montre un spectre discontinu de DOS (métal)
  - ✓ De -11ev à -6ev une densité électronique moyenne
  - ✓ De -6 ev à -4ev une bande interdite (pas de densité électronique )
  - ✓ De -4ev à 3ev une densité électronique assez importante
  - ✓ De 3ev à 5ev une bande interdite
  - ✓ De 5 ev une densité électronique et elle est maximale (2 états / ev) pour presque 13ev

**III.5 Energie de formation**

Afin d'étudier la stabilité des hydrures salés, il est nécessaire de calculer l'énergie de formation qui est une quantité très importante dans les systèmes utilisés pour stocker de l'hydrogène. L'hydrogénation influe sur l'expansion de réseau et sur la transformation structurale [6]. L'énergie de formation E<sub>f</sub> peut être décomposée de trois termes :

- ✓ L'énergie de transformation E<sub>transformation</sub> : l'énergie nécessaire pour transformer l'arrangement des ions métallique (les ions de Li) dans le composé Li<sub>229</sub> à celui dans les hydrures (Seulement les ions métalliques dans la maille élémentaire). On garde le même paramètre de maille de Li<sub>229</sub>.
- ✓ L'énergie de l'expansion E<sub>expansion</sub> : l'énergie nécessaire pour étendre les paramètres de maille (volume) du Li<sub>229</sub> à celles des hydrures
- ✓ E<sub>hydride</sub>: est l'énergie d'insertion de l'hydrogène dans le treillis métallique expansé

$$\Delta E_f = E_{transform} + E_{expansion} + E_{hydride} \dots \dots \text{III .7}$$

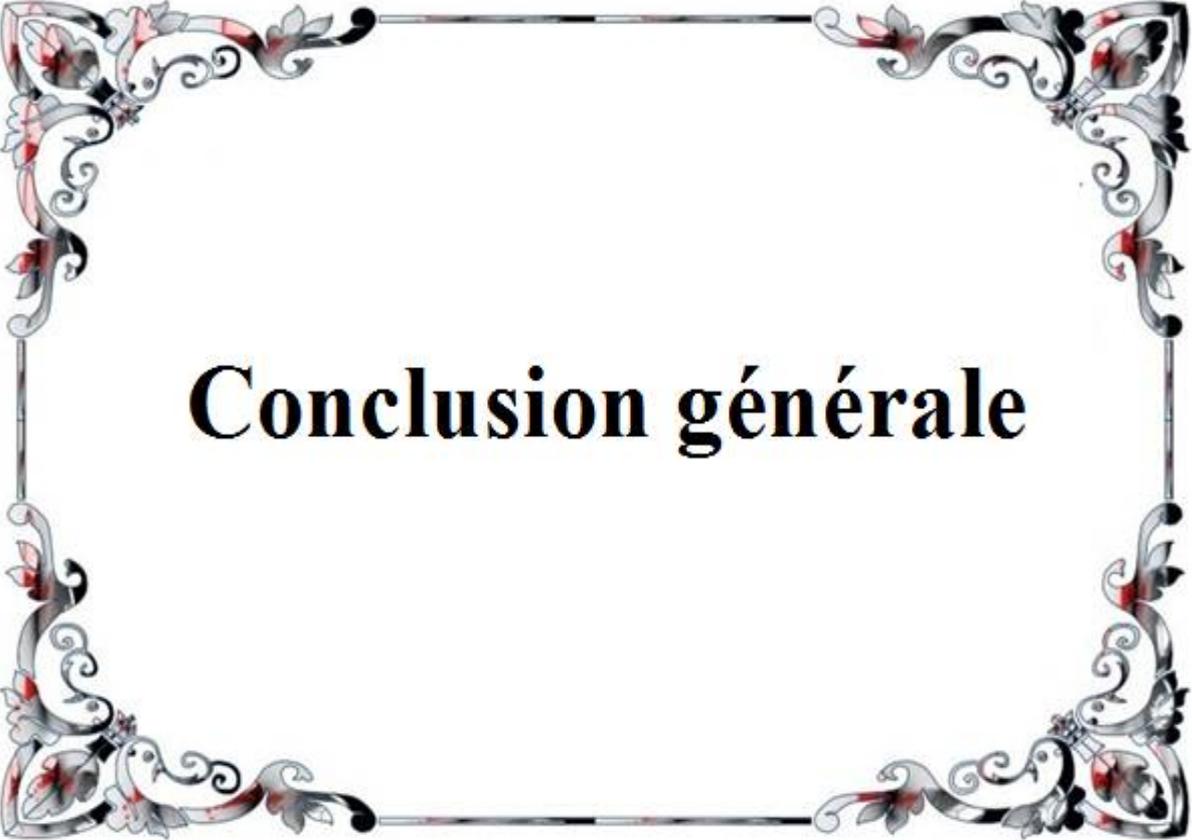


**Figure III.15 :** Valeurs moyenne d'énergie de formation pour toutes structures

Le processus d'hydruration est décrit à la figure **III.15**, qui montre l'absorption maximale de l'hydrogène dans chaque structure et l'apparence des autres phases étudiés dans ce travail., nous pouvons observer les valeurs moyennes de l'enthalpie calculée pour toutes les structures, montrant clairement que, LiH<sub>2</sub>\_194 est une structure métallique très stable (a une énergie de cohésion élevée), l'étirement des liaisons métallique, nécessaires pour la formation de l'hydrure, vient du coût énergétique élevé. En conséquence, l'énergie de formation d'hydrure est plus faible.

Nous avons également comparé les énergies de formation calculés au LiH\_221 et LiH<sub>2</sub>\_191 qui sont proches

Parmi les hydrures Li-H, on remarque que l'hydrure LiH\_221 a une meilleure structure qui peut stoker l'hydrogène en utilisant une énergie de formation moindre

A decorative rectangular border with ornate, symmetrical floral and scrollwork patterns in black, red, and grey, framing the central text.

# **Conclusion générale**

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

Dans ce travail, nous avons vérifié la stabilité de  $\text{LiH}_n$  ( $n = 1, 2, 4$ ) pour  $\text{LiH}_{221}$ ,  $\text{LiH}_{225}$ ,  $\text{LiH}_2_{191}$ ,  $\text{LiH}_2_{194}$ ,  $\text{LiH}_4_{215}$  et  $\text{LiH}_4_{221}$  en utilisant la méthode *FP-LAPW*

. Pour le composé  $\text{LiH}_{225}$ , nous avons comparé nos résultats avec les valeurs expérimentales, nous avons obtenu un bon accord entre eux. A travers les figures de DOS, on peut observer une contribution plus élevée de H dans toutes les structures. La plus grande contribution à l'énergie de formation d'hydrure  $E_{\text{hydrure}}$ , également appelée effet chimique, assure la stabilisation de l'hydrure et généralement s'avère être plus positive (moins de stabilisation) à travers toutes les structures étudiées dans ce travail. Toutefois, d'après les résultats des enthalpies nous pouvons faire une comparaison entre les différentes structures pour suggérer et conclure que la  $\text{LiH}_{221}$  est la meilleure structure qui pourrait effectuer le stockage de l'hydrogène en utilisant moins d'énergie dans le processus chimique de transformation (réaction exothermique) de l'hydrogène. Ce métal hydrure a un grand potentiel pour générer des réactions hydridique, en revanche, pour les autres structures étudiées, il serait plus difficile et coûteux de procéder à l'extraction de  $\text{H}_2$  dans ces structures, et par conséquent, ne seraient pas les structures les plus recommandées pour un système de stockage d'hydrogène. Pour cette raison, le calcul basé sur la DFT ouvre une nouvelle porte pour prévoir de nouveaux composés utilisés pour stocker de l'hydrogène ou pour obtenir des information sur des hydrures qui sont difficiles à étudier expérimentalement.

Les énergies de formation des hydrures Li-H indiquent que  $\text{LiH}_{221}$  est le meilleur hydrure pour stocker l'hydrogène réversiblement (se comporte comme une éponge à l'hydrogène)

Vu les valeurs d'énergies proche des deux hydrures ( $\text{LiH}_{221}$  et  $\text{LiH}_2_{191}$ ) alors que le premier cède un seul atome d'hydrogène, le second abandonnera 2 atomes d'hydrogène, ce qui contribue à l'addition de la quantité d'hydrogène récupérée (masse). Ceci peut être une base pour un nouveau thème de recherche.

## Références

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S. B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* 59(1990)339
- [2] Perdew JP, Wang Y. *Phys Rev B* 1992; 45:13244. [4] Bououdina M, Grant D, Walker G. Review on hydrogen absorbing materials structure, microstructure, and thermodynamic properties. *Int J Hydrogen Energy* 2006;31: 177e82.
- [3] Imène medjaou, Etude du premier principe de la phase de Laves de l'alliage  $\text{CaLi}_{2-x}\text{Mg}_x\text{I}$ , mémoire de magister 2010 -2011,, université abou bekr belkaid-tlemcen
- [4] Murnaghan FD. The Compressibility of Media under Extreme Pressures. *Proc Natl Acad Sci USA* 1944;30:244e7.
- [5] Murnaghan FD. Finite Deformations of an Elastic Solid. *Am J Math* 1937;59(235e60).
- [6] K Miwa, N. Ohba, S Towata, Y Nakamori, S Orimo, First principles study on lithium bor hydride  $\text{LiBH}_4$ , *Phys. Rev. B* 69 (2004) 245120.
- [7] Bouhadda Y, Rabeli A, Bezzari -Tahar-Chaouche S. First principle calculation of  $\text{MgH}_2$  and  $\text{LiH}$  for hydrogen storage. *Revue Des Energies Renouvelables* 2007;vol. 10(4): 545e50.
- [8] Herbst JF, Hector Jr LG. Energetics of the Li amide/Li imide hydrogen storage reaction. *Phys Rev B* 2005;72:125120.