

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ KASDI MERBAH – OUARGLA

FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE ET DES SCIENCES DE LA MATIÈRE

DÉPARTEMENT SCIENCES DE LA MATIÈRE

N° d'ordre :

N° de série :

Mémoire Présenté pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Spécialité : **CHIMIE**

Option : **CHIMIE DES MATÉRIAUX**

Par : **BENNOUNA KHALIDA**

THÈME

**ÉTUDE *AB-INITIO* DE QUELQUES PROPRIÉTÉS
ÉLECTRONIQUES DE L'HYDRURE DE PALLADIUM**

Soutenu publiquement le : 03/07/2013

devant le jury composé de :

M. Mahfoud HADJ-MAHAMMED	Prof	UKM-Ouargla	Président
M. Bahmed DAOUDI	MCA	UKM-Ouargla	Examineur
M. Abdelouahab OUAHAB	MCA	UKM-Ouargla	Examineur
M. Aomar BOUKRAA	MCA	UKM-Ouargla	Rapporteur

Dédicace

*A ma très chère mère **AICHA** mon très cher père **MOHAMED**, et mon cher mari **FERHAT** en témoignage de ma reconnaissance envers le soutien, les sacrifices et tous les efforts qu'ils ont fait pour mon éducation ainsi que ma formation.*

A mes chers frères et mes chères sœurs pour leur affection, compréhension et patience.

*A mes très chers fils **A.ELWADOUD** et **SAID***

*A ma collègue **ZENKHRI LOUIZA** qui m'a donné l'espoir de poursuivre mes études .*

Remerciements

Je tiens à remercier Monsieur **Aomar BOUKRAA**, de l'Université de Ouargla, pour m'avoir proposé un sujet de thèse aussi passionnant, ainsi que pour sa gentillesse et son suivi, dont j'ai pu apprécier l'enthousiasme et le sérieux dans le travail ; ce travail lui doit beaucoup.

Je remercie profondément Monsieur **Mahfoud HADJ MAHAMMED**, Professeur à l'Université de Ouargla, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Un grand merci à Messieurs **A. ELWAHAB OUAHAB** et **Bahmed DAOUDI**, Maîtres de conférence à l'Université d'Ouargla, d'avoir bien voulu être examinateurs de ce travail de thèse et pour son aide.

SOMMAIRE

Dédicace	iii
Remerciements	iv
Sommaire	v
Liste des Tableaux	vi
Liste des Figures	vii

Chapitre 1 : Introduction générale

1.1 Introduction	1
1.2 Hydrure de palladium	2
1.3 Diagramme de phase	2
1.4 Supraconductivité des hydrures (deutérures) de palladium	3
1.5 Surstructures d'hydrogène – Transitions ordre-désordre	5

Chapitre 2 : Méthode de calcul

2.1 Méthodes <i>ab-initio</i>	7
2.1.1 Structure électronique de systèmes complexes ; approximation de Born-Oppenheimer	7
2.1.2. Théorie de fonctionnelle de la densité (DFT)	9
a. Théorèmes fondamentaux	9
b. Équation de Kohn-Sham	10
c. Approximation de la densité locale (LDA)	12
d. Approximation de la densité de spin locale (LSDA)	12
e. Approximation du gradient généralisé (GGA)	13
f. Méthodes des ondes planes augmentées linéaire (LAPW)	14
i. Ondes planes augmentées (APW)	14
ii. Ondes planes augmentées linéaires (LAPW)	18
g. Méthode du pseudo-potentiel	20

Chapitre 3 : Introduction au code WIEN2k

3.1 Tâches principales	23
3.2 Propriétés calculées avec le code WIEN2k	23
3.3 Algorithme du WIEN2k	24
3.4 Flux des programmes	26
3.5 Détails du calcul	27
3.6 Test de convergence	28

Chapitre 4 : Résultats et discussion

4.1 Propriétés structurales	31
4.2 Propriété thermodynamique	34
4.3 Propriétés Électroniques	36
4.3.1 Structure de bandes d'énergie	36
4.3.2 Densité d'états (DOS)	38
4.3.3 Densité de charge	43
Conclusion générale	49
Bibliographie	

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Les différents paramètres inclus dans le calcul pour les composés PdH _x (0,0.25, 0.50, 0.75, 1)	28
Tableau 2 : résultats des paramètres structuraux de l'état fondamental des composés étudié utilisant LDA	34
Tableau 3: Énergie totale calculée par FP-LAPW et enthalpie de formation.	35
Tableau4 : Quelques constantes électroniques reliées aux atomes de Pd métal et H.	36

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : La maille de palladium	1
Figure 2 : diagramme de phase de système PdH _x	3
Figure3 : Variation de la température critique T _c en fonction le la concentration en hydrogène dans l'hydrure PdH _x et le deutérure PdD _x de palladium [12]. On notera l'effet isotopique <i>inverse</i> appréciable.	4
Figure 4 : partition de l'espace de la méthode APW	5
Figure 6 : Organisation des programmes dans WIEN2k [40].	15
Figure 7 : Variation de l'énergie totale en fonction des valeurs de $RMT_{min} * K_{max}$ pour le Pd	25
Figure 8 : Variation de l'énergie totale en fonction des valeurs de $RMT_{min} * K_{max}$ pour le PdH.	29
Figure 9 : Variation de l'énergie totale en fonction des valeurs du nombre de points K pour le PdH.	30
Figure 10 : La maille d'hydrure de palladium	31
Figure 11 : Optimisation de volume des atome Pd et PdH _x (x=0.25,0.50,0.75,1)	33
Figure 12 : structures de bande d'énergie de Pd	37
Figure 13 : structures des bandes des énergies des hydrures PdH	37
Figure14 :les densités d'état partielle et totale de Pd	40
Figure15 :les densités d'état partielle et totale de PdH _{0.25}	40
Figure16 :les densités d'état partielle et totale de PdH _{0.50}	41
Figure17 :les densités d'état partielle et totale de PdH _{0.75}	41
Figure18 :les densités d'état partielle et totale de PdH	42
Figure 19 : Spectre de densité de charge électronique de Pd au plan 100	46
Figure 20 : Spectre de densité de charge électronique de PdH _{0.25} au plan 1/200	46
Figure 21 : Spectre de densité de charge électronique de PdH _{0.50} au plan 1/200	46
Figure 22 : Spectre de densité de charge électronique de PdH _{0.75} au plan 100	47
Figure 23 : Spectre de densité de charge électronique de PdH au plan 1/200	47
Figure 24 : Densité de charge de PdH-Pd dans le plan 1/200	47
Figure 25 : Densité de charge de PdH-H dans leplant de plan 100	48
Figure 26 : Densité de charge différentielle de PdH dans un quart de plan 1/200	48

Chapitre 1

Introduction générale

1.1 Introduction :

La présente invention concerne un procédé de stockage réversible de l'hydrogène mettant en jeu de nouveaux matériaux cristallins potentiellement intéressants pour le stockage de l'hydrogène dans des conditions connues [1].

Les hydrures métalliques présentent un certain nombre de problèmes. Tout d'abord, l'hydrogène est généralement beaucoup plus petit et plus léger que les métaux d'accueil, et donc son mouvement dans les métaux d'accueil génère des effets inattendus. Deuxièmement, un atome d'hydrogène est un solide attracteur d'électrons de la plupart des atomes métalliques. Conséquent la nature de liaison entre l'hydrogène et les métaux est différente parmi une liaison métal normal [2]. Le système hydrure de palladium a été un sujet intéressant encore perplexe de recherche multidisciplinaire pendant de nombreuses années [3-4].

Le palladium est un élément chimique métallique précieux très rare, du groupe du platine, de symbole Pd et de numéro atomique 46 et de masse atomique 106. Il a une configuration électronique $[\text{Kr}]4d^{10}$ et une structure cristalline CFC (groupe d'espace Fm-3m). Il a été découvert en 1803 dans du platine brut par William Hyde Wollaston [5]. Dans la nature, on le trouve généralement en tant que platinoïde, lié à d'autres métaux tels que l'or, le nickel et le cuivre. Le groupe des platinoïdes se compose du : ruthénium $_{44}\text{Ru}$, rhodium $_{45}\text{Rh}$, palladium $_{46}\text{Pd}$, osmium $_{76}\text{Os}$, iridium $_{77}\text{Ir}$, platine $_{78}\text{Pt}$. Ils sont classés sous la même rubrique.

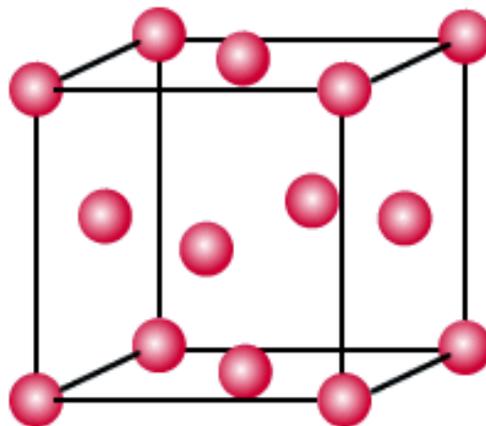


Figure 1 : La maille de palladium

Le palladium présente des caractéristiques particulières. Les propriétés chimiques et physiques de ce métal sont d'une utilité essentielle pour bon nombre d'applications industrielles. Comme le platine, le palladium est très largement employé dans des applications à caractère écologique, tout particulièrement dans les catalyseurs pour l'industrie automobile. Cependant, son marché est très restreint et les prix extrêmement volatils.

En dernier lieu, Le palladium divisé, c'est un bon catalyseur qui est fréquemment utilisé lors des réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation.

1.2 Hydrure de palladium :

L'hydrure de palladium est un composé binaire d'un métal (palladium) avec l'hydrogène, il contient une quantité importante d'hydrogène dans son réseau cristallin. Le palladium a été surnommé l' "éponge stupéfiante" du fait de sa capacité à absorber plus de 900 fois son volume en hydrogène à température ambiante et pression atmosphérique [6].

L'hydrogène diffuse facilement à travers le palladium chauffé et ceci fournit un instrument de purification de l'air. Cette propriété a été étudiée en raison de stockage d'hydrogène est de l'intérêt et une meilleure compréhension de ce qui se passe au niveau moléculaire pourrait donner des indices de conception à améliorer les hydrures métalliques. Les électrodes de palladium ont été utilisés dans certain expériences de fusion à froid, sous l'hypothèse que l'hydrogène pourrait être «coincés» entre les atomes de palladium pour les aider à fusibles à basse température, autrement, seraient nécessaires.

Aucune des expériences de fusion froide ont atteint donne des résultats positifs, cependant, et la capacité théorique de palladium pour accomplir cela est en litige.

L'absorption d'hydrogène par le palladium a été notée par T. Graham en 1866. Le processus d'absorption de l'hydrogène a été démontré par microscopie à effet tunnel d'exiger des agrégats d'au moins trois sièges vacants à la surface du cristal à promouvoir la dissociation de la molécule d'hydrogène. La raison pour laquelle un tel comportement et la structure particulière de trimères a été analysée.

1.3 Diagramme de phase :

L'hydrure de palladium peut former en générale trois phases principales de structures cristallines différentes comme nous avons dans la figure(2) :

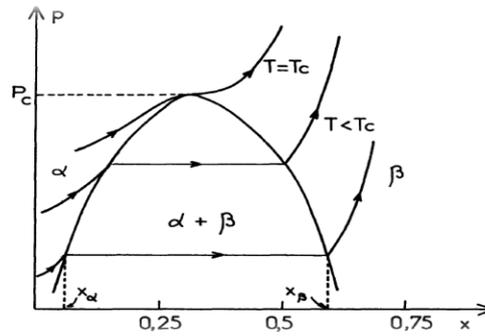


Figure (2) : diagramme de phase de système PdH_x .

- Phase α : ou la phase gaz ($x < x_\alpha(T)$).
- Phase β : ou la phase liquide ($x > x_\beta(T)$).
- Phase intermédiaire : on a coexistence de deux phases $\alpha + \beta$ ($x_\alpha(T) < x < x_\beta(T)$).

Les atomes d'hydrogène occupent les sites octaédriques du palladium. Mais ils diffusent rapidement d'un site à l'autre du moins tant que la température est supérieure à environ 140K [7].

Comme il y a un site interstitiel de nature octaédrique par atome de palladium, il est possible de former le composé stœchiométrique PdH à la température ambiante mais seulement pour une pression d'hydrogène supérieure ou égale à 12 kbar [7].

1.4 Supraconductivité des hydrures (deutérures) de palladium :

Une autre propriété fondamentale qui a stimulé l'intérêt dans le système Pd-H(D) est le fait que c'est l'un des rares hydrures (deutérures) d'un *élément simple* exhibant une phase supraconductrice à basse température [8,9]. Seul le thorium, deuxième actinide, avait été identifié auparavant comme un autre élément simple ayant cette propriété [10].

Ainsi, bien que la supraconductivité n'ait pas été observée dans le palladium simple, celle-ci s'est manifestée dans l'hydrure (deutérure) α' - PdH(D)_x à partir de $x \approx 0,78$ ($x \approx 0,73$ pour D) avec une température critique maximale de $\approx 8,8$ K pour $\text{PdH}_{1,0}$ et $\approx 11,1$ K pour $\text{PdD}_{1,0}$ (Figure 3) qui diminue avec l'augmentation de pression P à un taux de $\partial(\ln T_C)/\partial P = -0,068/\text{GPa}$ pour H et $-0,050/\text{GPa}$ pour D [11]. En outre, on note l'effet isotopique *inverse* dans ce système, le deutérium ayant une température de transition critique supérieure à celle de l'hydrogène, ce qui va à l'encontre de l'effet isotopique ordinaire $M^\alpha T_C = \text{Constante}$ dans les supraconducteurs 'normaux', où M est la masse atomique de l'isotope et α une constante proche de 1/2.

La théorie BCS classique (à couplage faible) semble décrire assez correctement ces supraconducteurs qui ont attiré l'intérêt de beaucoup de chercheurs [12]. L'effet isotopique

inverse a été attribué essentiellement à l'anharmonicité des potentiels vibrationnels des atomes d'hydrogène et de deutérium sur leurs sites octaédriques [13].

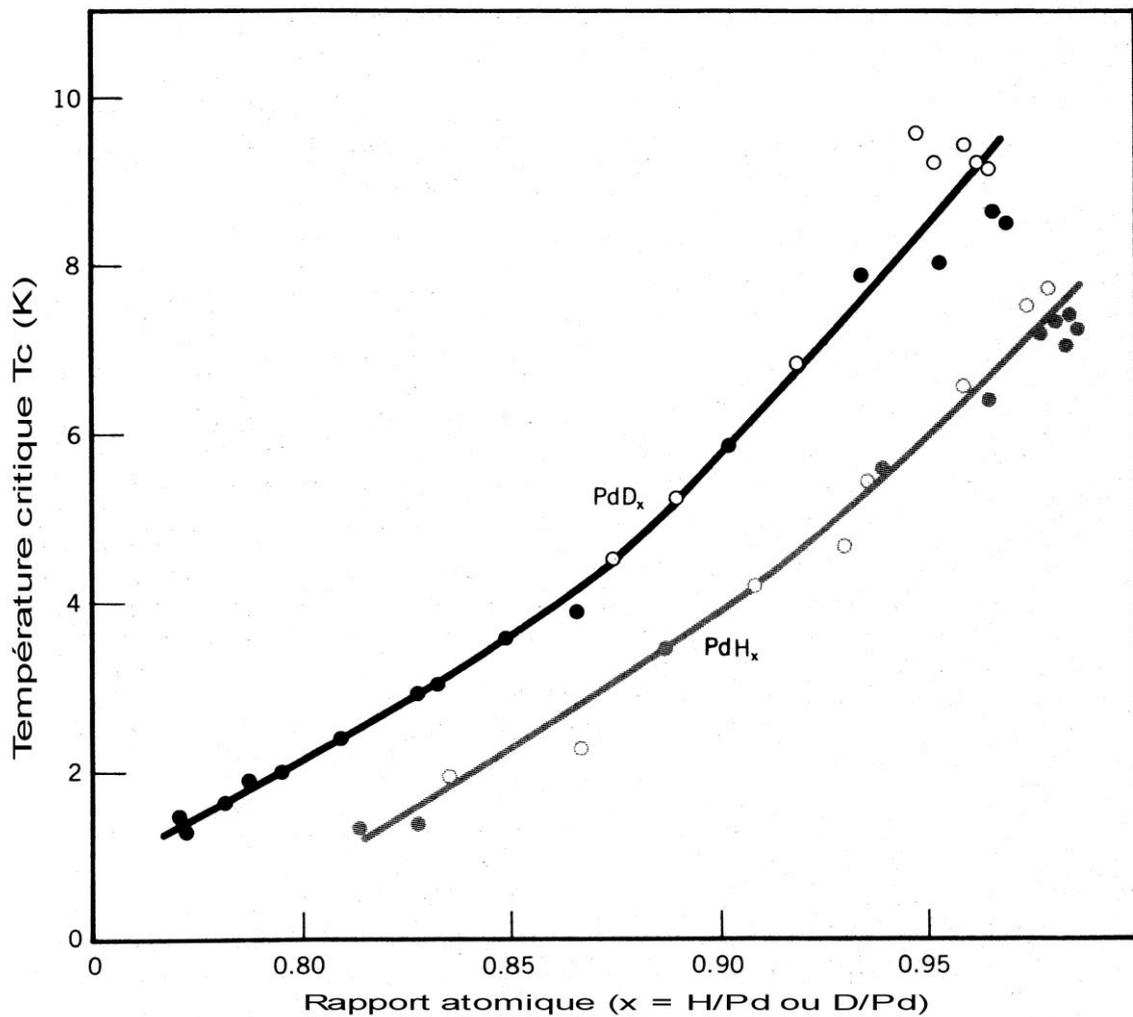


Figure 3 : Variation de la température critique T_C en fonction de la concentration en hydrogène dans l'hydrure PdH_x et le deutéride PdD_x de palladium [d'après 14]. On notera l'appréciable effet isotopique *inverse*.

Pour comparaison, $ThH_{3,75}$ a une transition critique à environ 8,5 K (le Th pur a $T_C = 1,37$ K et ThH_2 n'est pas supraconducteur). T_C change peu avec la teneur en H (ou D) mais augmente avec la pression hydrostatique à un taux de 40 mK/kbar et il n'y aurait pas d'effet isotopique appréciable. La simulation de ce système est difficile en raison de la complexité de la maille cristalline élémentaire et de la présence d'électrons 5f mais les auteurs avancent que sa supraconductivité ne dévie pas de la théorie BCS à couplage faible [14].

Plus tard, l'existence de supraconductivité aurait été signalée dans la phase orthorhombique *métastable* de l'hydrure de titane χ - TiH_x ($x \approx 0,73$) obtenue par trempe à haute pression (donc difficilement observable), où les atomes d'hydrogène sont distribués sur

les sites octaédriques. La température critique mesurée serait de 4,3 K pour H et 5,0 K pour D (un autre effet isotopique inverse) [15, 16]. Comme $T_C = 0,39$ K dans le Ti pur, on s'aperçoit que c'est l'addition d'hydrogène (de deutérium) à ces trois éléments simples (Th, Pd et Ti) qui est la cause de l'apparition ou du rehaussement de la supraconductivité dans leurs hydrures (deutérures) binaires.

1.5 Surstructures d'hydrogène – Transitions ordre-désordre :

Des anomalies à basse température (environ 50 K) dans certaines propriétés physiques (chaleur spécifique, résistivité, friction interne, relaxation thermique) des systèmes PdH(D)_x ont été signalées par plusieurs auteurs depuis 1957 [17]. Ce n'est qu'à la fin des années soixante-dix qu'on montra d'une manière décisive par diffraction neutronique sur des monocristaux que cet effet était dû à une transformation ordre-désordre parmi les atomes d'hydrogène (de deutérium) se trouvant sur les sites octaédriques du réseau cubique à faces centrées du métal palladium (Figure 4). En raison de leurs répulsions mutuelles, les atomes H (D) s'ordonnent à basse température dans des surstructures (superstructures en anglais) différentes qui dépendent de leur concentration [18].

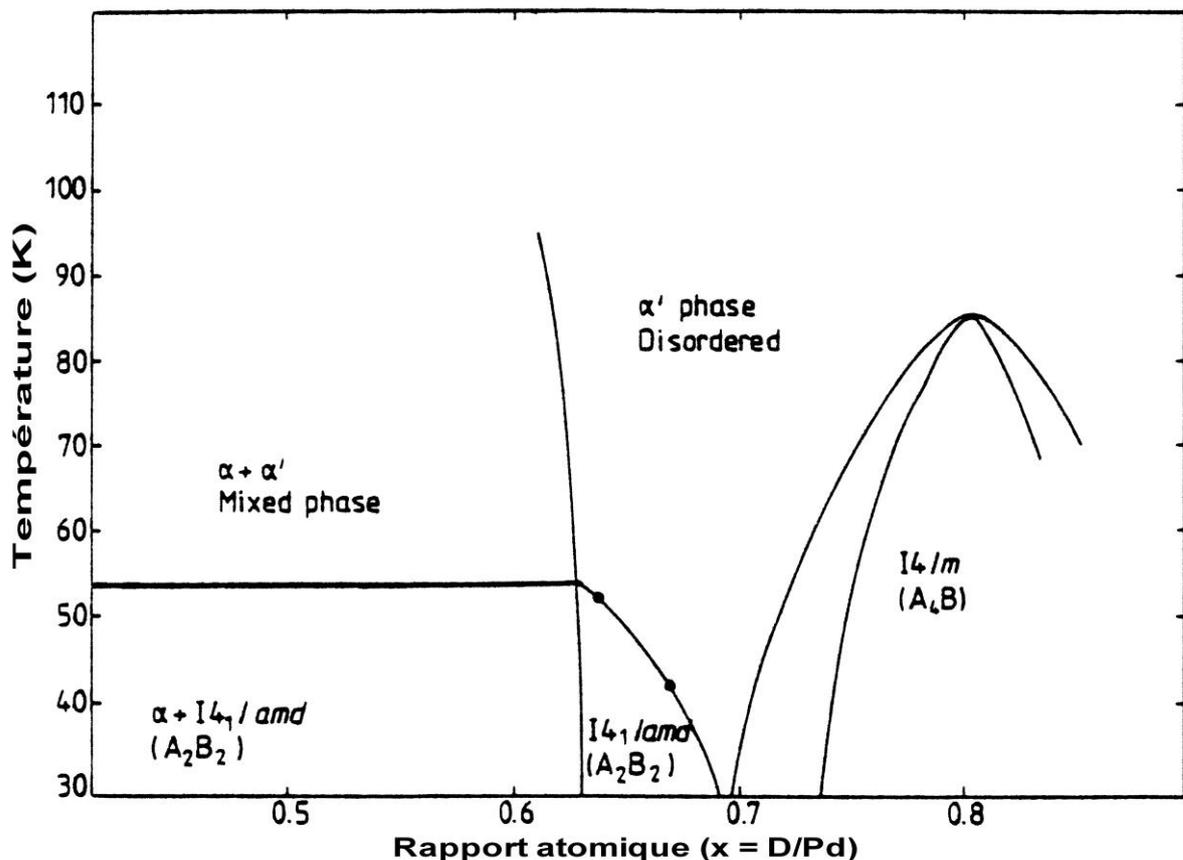


Figure 4 : Diagramme de phase approximatif pour le deutéride de palladium PdD_x riche en x montrant les phases ordonnées à basse température [d'après 19].

Pour une concentration x entre 0,63 et 0,69, la transition est vers une surstructure du type NiMo (de symétrie $I4_1/amd$ idéale à $x = 0,5$). Pour $x > 0,75$, la transition de mise en ordre (à ≈ 90 K pour $x = 0,82$ [20]) aboutit à une configuration du type Ni_4Mo (de symétrie $I4/m$ idéale à $x = 0,8$) dans laquelle un plan (420) vide alterne avec quatre plans (420) remplis par les atomes H (D). Entre ces deux régions de concentration, des micro-domaines variés, stables et ordonnés à courte distance, du type Ni_nMo , où $n = 1, 2, 3, 4$, se forment [21]. Les phases riches en x et ordonnées sont collectivement dénommées la phase β ; désordonnées à plus haute température, elles sont désignées phase α' .

Le composé binaire $PdH(D)_x$ constitue un modèle excellent pour l'étude d'un gaz réticulaire (lattice gas en anglais) idéal. Bond et al (1982) ont simulé ce système par la méthode de Monte Carlo et ont réussi à reproduire les principales caractéristiques de la phase NiMo ordonnée à basse température par un choix judicieux des interactions entre premiers et seconds voisins et confirment que la transformation est du second ordre [19].

Chapitre 2

Méthode de calcul

L'étude des structures électroniques permet d'interpréter ou de prédire plusieurs des propriétés physiques qui caractérisent les corps solides et qui résultent des interactions coulombiennes existant entre les noyaux atomiques et leurs électrons. La résolution des équations générales de Schrödinger d'un solide n'est pas possible, mais on peut toujours adopter des modèles simplifiés pour pouvoir obtenir des solutions approchées [7].

Ce second chapitre s'attachera à présenter les différentes théories, modèles et approximations utilisées pour notre calcul.

2.1 Les méthodes *ab initio* :

Ces méthodes sont appelées *ab initio* ou de premiers principes car elles ne nécessitent pas, contrairement aux méthodes empiriques, l'emploi de paramètres ajustables sur des propriétés connues expérimentalement des solides et ne prennent en compte que les caractéristiques de base (masses, nombre de charges, structure atomique, etc.) des éléments simples constituant le système étudié [22].

L'utilisation de ces méthodes nécessite la connaissance de certaines approximations.

2.1.1 Structure électronique de systèmes complexes : Approximation de Born-Oppenheimer

L'étude des propriétés physiques d'un solide passe par la résolution de l'équation de Schrödinger pour une fonction d'onde à N corps (équation 2.1)

$$\left(\underbrace{-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}_i^2}}_{E_e^{ciné}} - \underbrace{\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}_I^2}}_{E_n^{ciné}} + \underbrace{\frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{E_{e,e}^{Coul}} + \underbrace{\frac{e^2}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}}_{E_{n,n}^{Coul}} - \underbrace{\frac{e^2}{2} \sum_{i,I} \frac{Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}}_{E_{e,n}^{Coul}} \right) \psi^\alpha(\vec{r}, \vec{R}) = E_\alpha(\vec{r}, \vec{R}) \psi^\alpha(\vec{r}, \vec{R}) \quad 2.1$$

$$e^2 = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0}$$

- q_e : est la charge d'un électron.
- m_e et M_I : sont respectivement les masses des électrons et des noyaux.
- \vec{r}_i : sont les vecteurs qui déterminent la position des électrons.
- \vec{R}_I : sont les vecteurs qui déterminent la position des noyaux (de numéro atomique Z).
- $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$: représente une fonction d'onde à plusieurs particules en fonction des positions \vec{r}_i et \vec{R}_j .

Les 5 termes énergétiques sont : pour les deux premiers des termes d'énergie cinétique des électrons ($E_e^{ciné}$) et des noyaux ($E_n^{ciné}$), et pour les trois suivants des termes caractérisant l'interaction coulombienne électron-électron ($E_{e,e}^{coul}$), noyau-noyau ($E_{n,n}^{coul}$) et électron-noyau ($E_{e,n}^{coul}$). L'approximation de Born-Oppenheimer permet de séparer le mouvement des noyaux de

celui des électrons en assumant le fait que les électrons, bien plus légers, se déplacent plus rapidement dans le solide [10]

. Alors que la fonction d'onde $\Psi = (\vec{r}, \vec{R})$ peut être réécrite comme le produit d'une fonction traduisant le mouvement des ions par une autre fonction décrivant celui des électrons pour une position donnée des ions: $\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Phi(\vec{R})\Psi_{\vec{R}}(\vec{r})$. Cette approximation permet ainsi de réécrire et diviser l'équation 2.1 en deux équations [10]

$$\left(-\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}_I^2} + E(\vec{r}) \right) \Phi(\vec{R}) = \epsilon \Phi(\vec{R}) \quad 2.2$$

$$\left(-\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}_I^2} + E(\vec{r}) \right) \Phi(\vec{R}) = \epsilon \Phi(\vec{R}) \quad 2.3$$

$$\left(-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}_i^2} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{e^2}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \frac{e^2}{2} \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \right) \Psi_{\vec{R}}(\vec{r}) = E(\vec{R}) \Psi_{\vec{R}}(\vec{r}) \quad 2.3$$

L'approximation de Born-Oppenheimer aboutit à l'équation 2.3 qui garde une forme très complexe : elle fait toujours intervenir une fonction d'onde à plusieurs électrons [23].

2.1.2 Théorie de fonctionnelle de la densité (DFT) :

La DFT consiste on une reformulation du problème quantique à N corps on un problème monocorps (ou bi-corps si l'on considère les problèmes de spin). Thomas et Fermi sont les premiers à avoir proposé une théorie qui exprime les propriétés de l'état fondamental par la densité électronique ou la densité de spin. Plus tard, Hohenberg, Kohn et Sham ont repris cette idée et proposé une théorie plus élaborée qui permet de mieux tenir compte de l'énergie cinétique et de l'énergie de l'échange et de corrélation [24].

- a. **Théorème fondamentaux** : la DFT repose sur deux théorèmes fondamentaux démontrés par Hohenberg et Kohn :

Théorème(1) : Pour tout système d'électrons en interaction dans un potentiel externe

$V_{ext}(\vec{r})$, la densité électronique $n_0(\vec{r})$ dans l'état fondamental est uniquement déterminée par ce potentiel.

Théorème(2) : Il existe une fonctionnelle universelle(ne dépend pas de V) $E[n]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $n(\vec{r})$, valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$. Pour un potentiel $V_{ext}(\vec{r})$ particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle ; la densité n qui lui est associée correspond à la densité exacte $n(\vec{r})$ de l'état fondamental.

Donc il existe une correspondance entre la densité électronique $n_0(\vec{r})$ et le potentiel $V_{ext}(\vec{r})$ [25].

Dans le cas d'un système à N électrons en interaction dans le potentiel $V_{ext}(\vec{r})$; on peut s'écrire l'énergie de l'état fondamental comme suite :

$$E[n_0(\vec{r})] = F[n_0(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) n_0(\vec{r}) d^3\vec{r} = \min_{n(\vec{r})} E_0[n(\vec{r})] =$$

$$\min_{n(\vec{r})} [F[n(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3\vec{r}] \quad 2.4$$

$F[n(\vec{r})]$: est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn qui regroupe un terme d'énergie cinétique avec d'autres termes correspondant aux interactions entre électrons.

$n_0(\vec{r})$: est la densité qui minimise $E[n_0(\vec{r})]$.

$V_{ext}(\vec{r})$: correspond au potentiel externe créé par les noyaux atomiques.

Les deux théorèmes ci dessus établissent la validité de la méthode DFT en démontrant l'existence (théorème1) et la propriété variationnelle (théoremem2) de la fonctionnelle énergie.

b. Equation de Kohn_Sham

En 1965 Walter Kohn (1923-) et Lu Sham ont proposé un approche qui consiste à remplacer le système d'électrons en interaction, impossible à résoudre analytiquement, par un problème d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe [26]

Kohn et Sham ont propose d'écrire la fonctionnelle $F[n(\vec{r})]$ sous la forme :

$$F[n(\vec{r})] = T_0[n(\vec{r})] + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad 2.5$$

Ou :

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = F[n(\vec{r})] - T_0[n(\vec{r})] - \underbrace{\frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}'}_H \quad 2.6$$

- $T_0[n(\vec{r})]$: L'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction.
- Le terme H : L'énergie de Hartree, elle correspond à l'énergie électrostatique moyennée dans l'approximation de Hartree.

$E_{xc}[n(\vec{r})]$: L'énergie d'échange et de corrélation. C'est un terme contenant les contributions d'échange et de corrélation à l'énergie, ainsi que la contribution provenant des interactions électroniques non prises en compte. On en déduit les équations de Kohn et Sham [12] qui permettent de résoudre le problème :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{KS}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad 2.7$$

Sachant que :

$$V_{KS}(\vec{r}) = V_H[n(\vec{r})] + V_{xc}[n(\vec{r})] + V_{ext}[n(\vec{r})] \quad 2.8$$

Où la densité électronique est exprimée sous la forme d'une somme (ensemble) de tous les états occupés [27].

$$n(\vec{r}) = \sum_{ioccup} \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r}) \quad 2.9$$

$\varphi_i(\vec{r})$: sont les états d'une seule particule.

$$V_H[n(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (\text{est le potentiel de Hartree des électrons}) \quad 2.10$$

$$V_{xc}[n(\vec{r})] = \frac{\partial E_{xc}[n(\vec{r})]}{\partial [n(\vec{r})]} \quad (\text{est le potentiel d'échange et de corrélation}) \quad 2.11$$

Le terme d'échange-corrélation a son origine dans l'interaction électron – électron, et sa connaissance est nécessaire pour l'étude du système électronique.

Il faut cependant noter que E_{xc} n'est connu qu'approximativement [28].

c. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale est fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électron et constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange-corrélation. Celle-ci est décrite comme :

$$E_{xc}[n] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[n] dr \quad 2.12$$

où $\varepsilon_{xc}[n]$ désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électron.

les effets d'échange et de corrélation est décomposé linéairement en un terme d'échange et un terme de corrélation [29, 30, 31] comme ceux d'un gaz d'électrons possédant une densité uniforme égale à $n(\vec{r})$ dans tout l'espace; $\varepsilon_{xc}[n]$:

$$\varepsilon_{xc}[n] = \varepsilon_x[n] + \varepsilon_c[n] \quad 2.13$$

La contribution provenant de l'échange électronique dans l'approximation de la densité locale est connue et provient de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac [32]

$$-\frac{3}{4} \left(\frac{3}{4}\right)^{\frac{1}{3}} \int n(\vec{r})^{\frac{4}{3}} d^3r \quad 2.14$$

L'application de la LDA à une molécule ou un solide est envisageable dans l'hypothèse où l'énergie d'échange et corrélation pour un système non-uniforme peut être obtenue en appliquant les résultats du gaz uniforme d'électrons à des parties infinitésimales de la distribution électronique $n(\vec{r})dr$. L'utilisation de la LDA pour traiter des systèmes présentant de fortes inhomogénéités ne semble pas être justifiée.

d. Approximation de la densité locale (LSDA) :

L'approximation LDA peut être formulée de manière plus générale en prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors d'approximation LSDA (pour *local spin density approximation*). Cette approche fut initialement proposée par John C. Slater (1900-1976) [33] et permet de résoudre certains problèmes liés à une approche LDA, notamment le traitement de systèmes soumis à des champs magnétiques et les systèmes où les effets relativistes deviennent importants. En prenant en compte l'approximation LSDA, la fonctionnelle d'échange est exprimée comme :

$$-2^{\frac{1}{3}} \cdot \frac{-3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int n_{\alpha}(\vec{r})^{\frac{4}{3}} n_{\beta}(\vec{r})^{\frac{4}{3}} d^3r \quad 2.15$$

où α et β expriment les spins *up* et *down* [34].

Pour l'énergie de corrélation, des valeurs précises sont disponibles via les calculs de Monte Carlo quantique établi par Ceperley [33] et par Ceperley et Alder [31] dont les résultats peuvent être interpolés afin d'obtenir une forme analytique. Il existe donc de nombreuses paramétrisations pour l'énergie de corrélation telles que, par exemple, celles de Hedin-Lundqvist [34], Perdew-Zunger [32] ou Volko-Wilkes-Nusair [29]

grâce à l'approche de Kohn-Sham [26], la DFT connaîtra, et connaît encore, depuis le début des années 60, un franc succès dans les calculs de structure électronique des atomes, pris dans leurs états fondamentaux. Sa version la plus simple, à savoir la LDA donnant des résultats souvent aussi bons que ceux des méthodes du type Hartree-Fock, pour des temps de calcul moindre [35, 36].

e. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

C'est une amélioration de la LDA dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$. Ainsi la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Dans ce cas, la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad 2.16$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électron(s en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90.

On trouve différentes para-métrisations pour la GGA dont celles de Perdew et al (1991) [Per-92] et Perdew et al (1996) [Per-96] et les versions les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [Per-86] et Perdew [Per-91].

f. Les méthodes des Ondes Planes Augmentées Linéaire (LAPW) :

i-Ondes planes augmentées (APW) :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : linearised augmented plane

wave), développée par Andersen [35], est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater, donc avant d'exposer le principe de LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW.

En 1937, Slater [36] proposa comme base les fonctions d'ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Wave) pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT. La méthode APW est basée sur l'approximation « Muffin-tin » pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux régions (voir Figure (5)) :

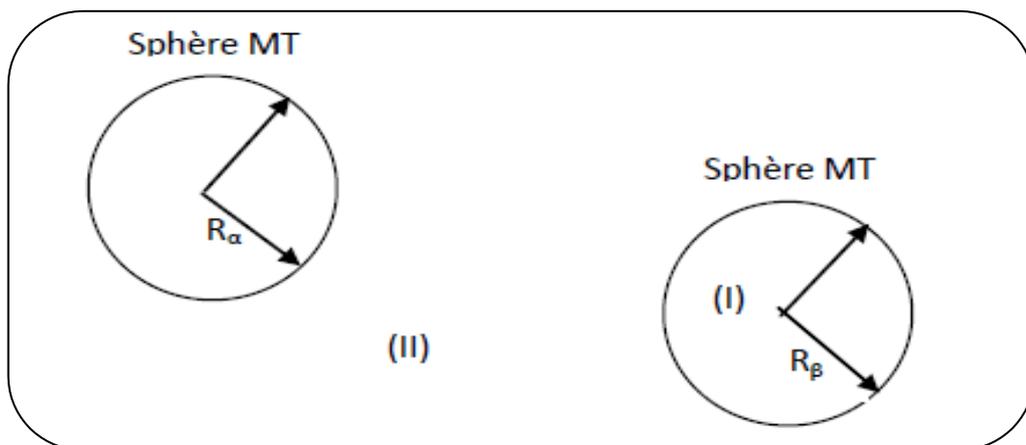


Figure 5 : partition de l'espace de la méthode APW

- Des sphères appelées « Muffin-tin » qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome α de rayon R_α .
- Une région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères, dans lesquelles deux catégories appropriées de bases sont utilisées :
- Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères

atomiques « Muffin-tin » (région I).

□□ Des ondes planes pour la région interstitielle (région II).

Soit :

$$\begin{cases} \varphi(\vec{r}) = \sum_{l,m} a_{l,m}^{\alpha} u_{l,m}^{\alpha}(r, E) Y_{l,m}(\vec{r}) & \text{si } r < R_{\alpha} \\ \varphi(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G e^{i(\vec{G} + \vec{K})\vec{r}} & \text{si } r > R_{\alpha} \end{cases} \quad 2.17$$

Sachons que :

$\varphi(\vec{r})$: La fonction d'onde.

Ω : Le volume de la cellule unitaire de simulation.

$u_{l,m}^{\alpha}(r, E)$: La fonction radiale.

$Y_{l,m}(\vec{r})$: L'harmonique sphérique.

$a_{l,m}^{\alpha}, C_G$: Les coefficients du développement en ondes planes et en harmonique sphérique.

\vec{K} : Le vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin (ZIB).

\vec{G} : Le vecteur du réseau réciproque.

\vec{r} : La position à l'intérieur des sphères α et β .

R_{α}, R_{β} : Les rayons des sphères Muffin-tin α et β .

La fonction $u_l^{\alpha}(r, E)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale dans le cas d'un atome libre α qui s'écrit sous la forme suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l \right\} r u_\alpha^l(r, E) = 0 \quad .2.18$$

Dans laquelle $V^\alpha(r)$ représente la composante sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère « Muffin-tin ».

Slater a justifié l'utilisation de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quand aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est égal à une valeur propre.

Les coefficients $a_{l,m}$ sont déterminés d'une manière à assurer la continuité de la fonction d'onde à la limite de la sphère Muffin-tin . Pour y faire, on va développer l'onde plane en fonction des fonctions sphériques de Bessel, ensuite on l'égalisera avec les fonctions à l'intérieur de la sphère Muffin-tin. On obtiendra :

$$a_{l,m} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{\frac{1}{2}} u_l^\alpha(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|\vec{K} + \vec{G}| R_\alpha) Y_{l,m}(\vec{K} + \vec{G}) \quad 2.19$$

Tel que : R_α est le rayon de la sphère α .

A partir de l'équation (2.19) les $a_{l,m}$ sont déterminés par les coefficients C_G des ondes planes et les paramètres de l'énergie E_l .

Les fonctions d'ondes qui sont représentées par l'indice G et qui possèdent les deux formes, une onde plane dans la région interstitielle et une fonction radiale dans la région sphérique, sont appelées les ondes planes augmentées (APWs).

La méthode APW ainsi construite représente quelques difficultés de calcul, dont celles liées au problème de l'asymptote, car les coefficients $a_{l,m}^\alpha$ donnés par l'équation (2.19)

contiennent le terme $u_l^\alpha(R_\infty)$ au dénominateur. Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquels $u_l^\alpha(R_\infty)$ s'annule à la limite de la sphère. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote.

Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Andersen [35].

ii-Ondes planes augmentées linéaire (LAPW) :

En 1975, Andersen [35] a proposé la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW), dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continues par adaptation à la fonction radiale et sa dérivée, avec la fixation du paramètre E_l . Ce choix résout les problèmes rencontrés dans la méthode APW. Car le problème était que le $u_l^\alpha(r, E)$ doivent être construits à l'énergie propre $E = \varepsilon_k^n$ de l'état propre recherché.

Il serait utile de récupérer u_l^α parmi les quantités connues. C'est exactement ce que la méthode d'onde plane linéaires augmentée permet de faire. En effet si on a calculé le u_l^α pour une certaine énergie E_i alors on peut faire un développement de Taylor [37] :

$$u_l(\varepsilon_k^n, r) = u_l(E_i, r) + (\varepsilon_k^n - E_i) \frac{\partial u_l(r, E)}{\partial E} + \varphi[(\varepsilon_k^n - E_i)^2] \quad 2.20$$

$$u_l(\varepsilon_k^n, r) = u_l(E_i, r) + (\varepsilon_k^n - E_i) + \dot{u}_l(E_i, r) + \varphi[(\varepsilon_k^n - E_i)^2] \quad 2.21$$

Substituer les deux premiers termes du développement et les remplacer dans la APW pour l'énergie E_0 fixe, donne définition à LAPW. Mais il reste à déterminer la différence d'énergie $(\varepsilon_k^n - E_i)$ et le coefficient B_{lm} qu'on va introduire :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{l,m} [A_{l,m}u_l(r, E_i) + B_{lm}\dot{u}_l(r, E_i)]Y_{l,m} & \text{pour } r \in S \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} & \text{pour } r \in I \end{cases} \quad 2.22$$

Les coefficients $A_{l,m}$ et B_{lm} sont déterminés de telle sorte à satisfaire aux conditions de continuité entre les zones (S) et (I).

La définition finale de LAPW est la suivante :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{l,m} [A_{l,m}u_l(r) + B_{lm}\dot{u}_l(r)]Y_{l,m} & \text{pour } r \in S \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} & \text{pour } r \in I \end{cases} \quad 2.23$$

On constate bien vite que si le paramètre E_l est égal à la valeur u_n^k nous nous trouvons dans la méthode des ondes planes augmentées. La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées $[A_{l,m}u_l(r)]$ et $[B_{l,m}\dot{u}_l(r)]$ aux états du cœur est satisfaite uniquement si ces états du cœur ont le même donc la méthode des ondes planes augmentées linéaires (LAPW) paramètre d'énergie, est très liée au choix de E_i . Ainsi, la synthèse des fonctions de base LAPW consiste à :

1. La détermination des fonctions radiales et leurs dérivées,
2. La détermination des coefficients $A_{l,m}$ et $B_{l,m}$ qui satisfont les conditions aux limites.

Cette dernière permet la détermination des moments angulaires de coupure (*cut-off*)

l_{max} , et le (*cut-off*) des ondes planes utilisées G_{max} . La méthode LAPW fournit une base

suffisamment flexible pour décrire correctement les fonctions propres avec énergies

propres près de l'énergie de linéarisation, qui peut être gardé fixe. Ce schéma nous permettra d'obtenir toutes les énergies propres à travers une seule diagonalisation contrairement à APW.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport

à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis

que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de

$(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet

ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul

E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans un grand intervalle d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si u_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{u}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FP-LAPW.

g. La méthode du pseudo-potentiel :

La méthode du pseudo-potentiel est une approximation qui permet de remplacer le potentiel d'interaction coulombien du noyau et les effets des électrons de cœur, fortement liés, par un potentiel effectif interagissant seulement avec les électrons de valence [38].

On sépare donc les électrons de l'atome en électrons de cœur et en électrons de valence. Ces derniers occupent les couches les plus externes intervenant dans les liaisons chimiques. Les électrons du cœur quant à eux sont dans les couches internes les plus proches du noyau et sont très peu sensibles à l'environnement chimique de l'atome; ils peuvent donc être considérés comme gelés. On a donc un ion rigide formé du noyau et des électrons du cœur, en interaction avec les électrons de valence.

Après l'utilisation du théorème de Bloch, la forme de la fonction d'onde devient [28] :

$$\Psi_{\vec{K}}^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G} \leq \vec{G}_{\max}} C_{\vec{G}}^{n, \vec{K}} e^{i(\vec{K} + \vec{G})\vec{r}} \quad 2.24$$

L'énergie cinétique des électrons libres correspondant à G_{\max} est appelée l'énergie de coupure (cut-off), elle était exprimée comme :

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 K_{max}^2}{2m_e} \quad 2.24$$

Avant de générer un pseudo-potentiel, il est important de savoir qu'il n'est pas unique, et qu'il existe plusieurs moyens d'en obtenir. Mais toutes ces méthodes doivent respecter des règles et répondre à des exigences. La « transférabilité » d'un pseudo-potentiel est un élément essentiel à prendre en compte lors de sa génération. Un pseudo-potentiel doit pouvoir être utilisé dans différents environnements, tout en donnant la meilleure approximation possible du système modélisé. La transférabilité d'un pseudo-potentiel est très influencée par le choix de RMT_{\min} . Plus RMT_{\min} sera « petit », c'est-à-dire proche du premier maximum après le dernier zéro de la fonction d'onde réelle, plus la capacité de transférabilité du pseudo-potentiel sera assuré. Cela dit, choisir un rayon de coupure trop petit signifie normalement une plus grande dimension de la base d'ondes planes pour le développement des fonctions d'ondes électroniques. Il faut donc choisir ce paramètre en considérant d'un côté l'efficacité des calculs et la transférabilité du pseudo-potentiel. Au-delà de ces critères, il faut aussi respecter les règles suivantes [39]:

Les valeurs propres des pseudo-électrons doivent être les mêmes que celles obtenues pour le système réel.

Les pseudo-fonctions d'onde doivent coïncider avec les fonctions d'onde du système avec tous les électrons en dehors du « cœur » (on a continuité entre le cœur et les pseudo-fonctions d'onde).

La charge de cœur produite par les pseudo-fonctions d'onde doit être la même que celle produite par les fonctions d'onde atomiques (dans le cas des pseudo-potentiels conservant la norme).

Les dérivées logarithmiques et les premières dérivées par rapport à l'énergie doivent coïncider après le rayon de coupure.

Ces règles sont les règles de bases et sont communes à plusieurs recettes pour la génération d'un pseudo-potentiel. Chaque méthode par la suite se donne ses propres règles pour obtenir les meilleurs résultats possibles.

Les pseudo-potentiels sont un élément essentiel dans les calculs en physique du solide, de par la grande simplification qu'ils apportent, leur transférabilité, et les bons résultats qu'ils donnent. Un pseudo-potentiel bien trouvé pouvant être utilisé dans de nombreux systèmes. Sans pseudo-potentiel, on ne peut pas utiliser une base d'ondes plane, base essentielle à la rapidité des calculs. De plus, les pseudo-potentiels apportent un modèle simple des interactions entre l'ion formé par le noyau et les électrons de cœur, inertes chimiquement, et les électrons de valence, qui eux participent activement aux réactions chimiques. Les pseudo-potentiels représentent une partie non négligeable des méthodes de calculs en physique du solide, et ils sont à mettre en relation avec la théorie de la fonctionnelle de la densité, théorie développée depuis une cinquantaine d'année et ayant jusqu'à présent donné d'excellents résultats par rapport à des méthodes comme Hartree-Fock.

Chapitre 3

Introduction au code WIEN2k

Le progiciel WIEN2k permet d'effectuer des calculs de structure électronique des solides en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Il est basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) qui est l'une des méthodes les plus précises pour les calculs de structure de bande. WIEN2k est un code de calcul tout électron (FP : full potential), incluant les effets relativistes et possédant de nombreuses fonctionnalités.

Le programme est écrit en Fortran 90 et fonctionne sous Linux (Unix pour PC) sur pratiquement toutes les plates-formes. WIEN2k se compose de nombreux programmes Fortran 90 indépendants reliés entre eux via des scripts C-Shell. Nous pouvons exécuter WIEN2k en utilisant n'importe quel navigateur de web grâce à l'interface w2web, mais aussi en tapant des commandes spécialisées sur la ligne de commande du terminal Linux.

3.1 Tâches principales :

Les tâches principales effectuées sont :

- Définition de la structure (importation possible du fichier de structure, détermination des groupes spatiaux, déduction de la symétrie, etc.)
- Initialisation (guidée et semi-automatique pour générer des fichiers d'entrée).
- Exécution du cycle *scf* (*self-consistent* ou auto-cohérent) (avec ou sans optimisation simultanée des positions atomiques).
- Calcul de certaines propriétés (« Tâches guidées » dans l'interface w2web).

On peut obtenir une première impression sur ces tâches en parcourant le « Quick-Start » du Guide d'Utilisation (User's Guide) [40].

3.2 Propriétés calculées :

Quelques propriétés calculées avec le code WIEN2k sont :

- Les bandes d'énergie électroniques, la densité d'états électroniques, la densité électronique et la densité de spin.
- Les facteurs de structure pour la diffraction des rayons X.
- Les forces.
- Les géométries d'équilibre.

- L'optimisation de la structure.

La dynamique des phonons, avec une interface pour le programme PHONONS de K. Parlinski [41 ,42].

- Gradients de champ électrique et déplacements isomères.
- Champs hyperfins et polarisation des spins (structures ferro- ou antiferromagnétique).
- Couplage spin-orbite.
- Spectres d'émission et d'absorption des rayons X.
- Spectres de perte d'énergie des électrons.
- Propriétés optiques.
- Surfaces de Fermi.

3.3 Algorithme du WIEN2k :

Dans cette section seront présentés l'architecture et les différents programmes qui s'exécutent lors d'un calcul auto-cohérent effectué avec le code FP-LAPW WIEN2k.

En partant d'une densité initiale définie à partir d'une somme de densités atomiques, WIEN2k va donc exécuter une série de programmes pour converger de façon auto-cohérente. Tout d'abord les différents potentiels vont être générés à partir de la densité électronique (programme *lapw0*), les fonctions d'onde sont ensuite développées sur la base d'ondes planes augmentées et les valeurs propres sont trouvées par diagonalisation (*lapw1*). Enfin, le code détermine la densité de charge des électrons de valence et l'énergie du niveau de Fermi (*lapw2*), ainsi que la densité de charge des états de cœur (*lcore*). La succession de ces programmes constitue une itération. Chaque itération se termine par le programme *mixer* qui va réunir les densités de charge pour les électrons de cœur, de semi-cœur et de valence pour chaque type de spin (dans le cas d'un calcul polarisé en spin, *lapw1*, *lapw2* et *lcore* sont exécutés indépendamment pour chaque type de spin). La figure 6 résume le fonctionnement et la structure de WIEN2k.

Plusieurs paramètres vont donc être déterminants pour la précision du calcul. Tout d'abord il convient de déterminer une énergie ΔE pour délimiter les états électroniques qui vont être traités comme états de cœur ou comme états de valence (typiquement, un intervalle de 6 à 8 Ry séparerait ces deux types d'états). Un paramètre essentiel est $RMT_{min} * K_{max}$ qui correspond au produit entre le plus petit rayon de sphère atomique choisi et la plus grande valeur de \vec{K} . Les vecteurs \vec{K} qui déterminent la base d'ondes planes dans la région (I) sont choisis dans une sphère de rayon K_{max} . Le paramètre $RMT_{min} * K_{max}$ permet donc de définir la taille

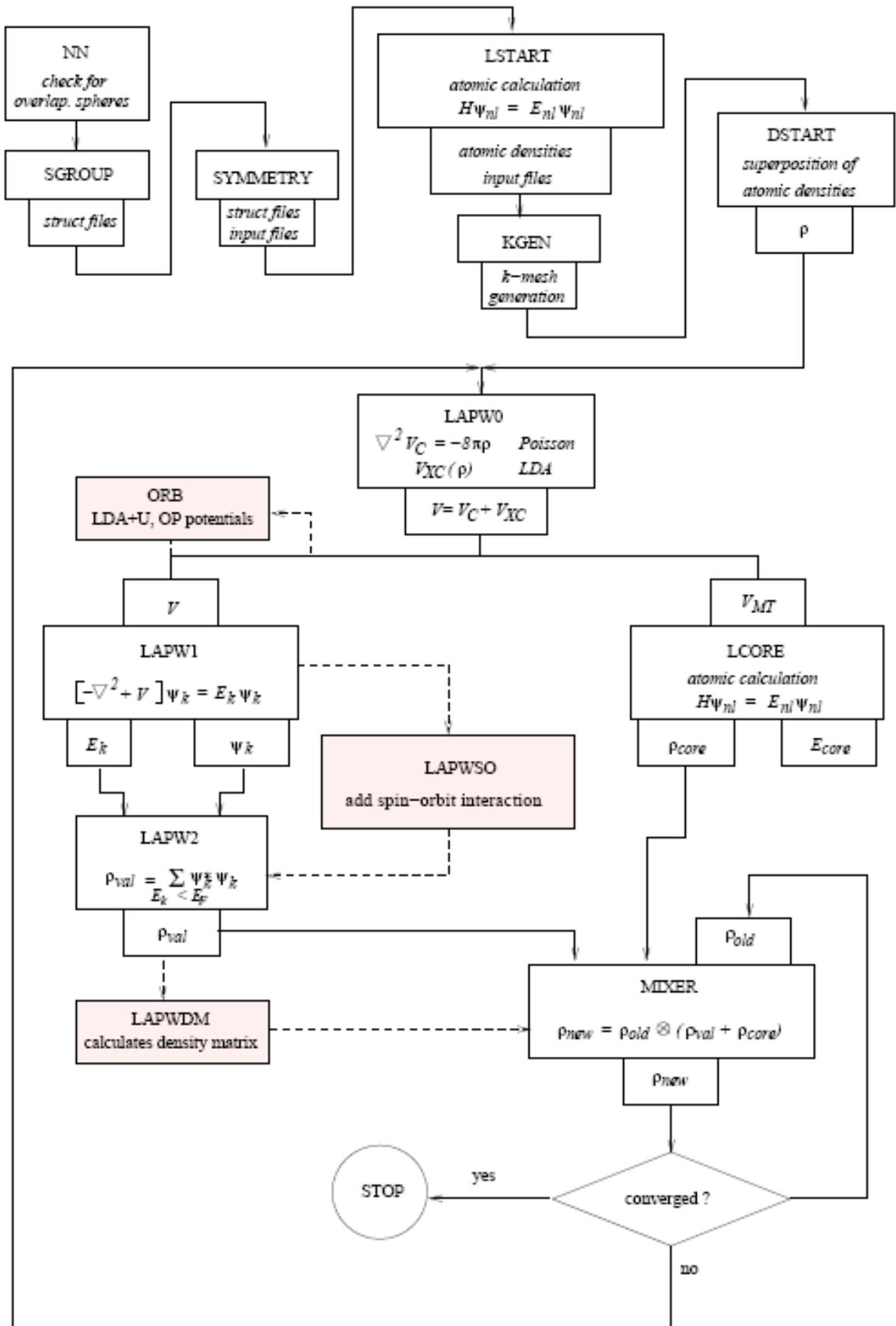


Figure 6: Organisation des programmes dans WIEN2k [40].

de la base. Enfin, il est nécessaire d'échantillonner la première zone de Brillouin avec un nombre de vecteurs de Bloch assez important.

Du calcul auto-cohérent, il est possible grâce à WIEN2k d'avoir accès à diverses propriétés physiques (forces de Pulay, moments magnétiques, énergie totale, etc.) ainsi que de tracer différents spectres, des densités d'états (*density of states* ou DOS), des structures de bandes, etc.

3.4 Flux des programmes

Le code WIEN2k se compose de plusieurs programmes indépendants, décrits ci-dessous, qui sont reliés par des scripts C-SHELL. Le flux et l'utilisation des différents programmes sont illustrés dans le schéma sur la Figure 6.

L'initialisation consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui génèrent des entrées pour les principaux programmes. On commence notre cas (*case*) dans un sous-répertoire où on définit la structure dans un fichier *case.struct*. L'initialisation peut être invoquée par le script *init LAPW*, qui se compose de plusieurs étapes de fonctionnement :

1. NN : Ce programme utilise le fichier *case.struct* dans lequel sont spécifiées les positions atomiques dans la maille élémentaire, calcule les distances entre plus proche voisin de tous les atomes, et vérifie que les sphères atomique (rayons) correspondantes ne se chevauchent pas. En outre, il vérifie également si les atomes équivalents sont correctement spécifiés dans *case.struct*.
2. SGROUP : Ce programme utilise des informations provenant du fichier de structure *case.struct* et détermine les groupes spatiaux ainsi que tous les groupes ponctuels des sites non-équivalents.
3. SYMMETRY : Ce programme utilise des informations provenant du fichier brut *case.struct* et génère à partir de lui les opérations spatiales groupe de symétrie, et détermine le groupe de points de chacun des sites atomiques, et détermine les matrices de rotation locale.
4. LSTART : (programme atomique LSDA) *lstart* est un relativiste code atomique LSDA initialement écrit par Desclaux [28] et modifié pour le but actuel. Elle génère des densités atomiques qui sont utilisées par *dstart* pour générer une densité de départ pour le calcul de l'EFC et tous les fichiers d'entrée pour le cycle scf. En outre, elle crée des potentiels atomiques et, en option, la densité de valence atomique. En outre, le programme demande une énergie de coupure, de séparation de base à partir des états de valence. Habituellement - 6,0 Ry est un bon choix.
5. KGEN : génère un maillage k dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin.

6. DSTART : génère une densité de départ pour le cycle de l'EFC par une superposition de densités atomiques générées en LSTART.

Après l'initialisation précédente, un cycle d'auto-cohérence est lancé et répété jusqu'à ce que les critères de convergence soient remplis. Ce cycle peut être invoqué avec un LAPW exécuter le script, et comprend les étapes suivantes :

- LAPW0 : (potentiels) génère le potentiel de densité.
- LAPW1 : (BANDES) calcule les bandes de valence (valeurs propres et vecteurs propres).
- LAPW2 : (RHO) calcule la densité de valence de vecteurs propres.
- LCORE : calcule les états de cœur et les densités.
- MIXER : mélange les densités d'entrée et de sortie.

3.5 Détails du calcul :

Dans ce mémoire, les calculs sont effectués à l'aide du code de calcul de structure électronique ab initio WIEN2K [39], qui est une implémentation de la méthode FP-(L) APW+lo dans le cadre de la DFT [41]. On a effectué des calculs semi - relativistes (l'effet de spin-orbit est négligé).

Pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) paramétrisée par Perdew et Wang [42].

Dans la méthode (FP-(L)APW+lo), la cellule unitaire est divisée en deux régions : (i) les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (Muffin-tin sphères) de rayon RMT, (ii) la région interstielle (la région qui reste).

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développées en combinaison harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin avec un cutoff (rayon de coupure) $l_{max}=10$, et en série de Fourier dans la région interstielle avec un cutoff (rayon de coupure) $RMT_{min} * K_{max}$ (où RMT_{min} est le plus petit rayon de la sphère MT, K_{max} est le cutoff du vecteur d'onde pour les ondes planes).

La première étape dans ce genre de calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul.

- les rayons de Muffin-tin (RMT), donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs de RMT que nous avons utilisées pour Pd et PdH représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur deux critères :

1- assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin).

2- éviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).

- le paramètre de coupure $RMT_{min} * K_{max}$, RMT_{min} est le plus petit rayon de la sphère MT et K_{max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonction propres.
- le nombre de points k considéré dans la zone irréductible de Brillouin.

Nous avons effectués des testes de convergence de l'énergie totale E_{tot} des composés Pd et PdH en fonction des paramètres de coupure $RMT_{min} * K_{max}$ et en fonction du nombre de point k dans la zone réduite de Brillouin pour le PdH seulement. L'ensemble des paramètres utilisés pour nos calculs effectués sur les deux composés Pd et PdH est rassemblé dans le Tableau 3.1.

Dans ce travail, nous avons choisi les états Pd (4d10 5s0) et H (1s1) comme étant des états de valence.

Tableau 1: Les différents paramètres inclus dans le calcul pour les composés PdH_x
(0,0.25,0.50,0.75,1)

composé	RMT	$RMT_{min} * K_{max}$	Nombre de points k dans PZB et Points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin	I _{max}	G _{max}
Pd	Pd(2.56)	7	600 (72 pts spéciaux)	10	12
PdH _{0.25}	Pd(2.5)H(1.19)	4	600(145 pts spéciaux)		20
PdH _{0.50}	Pd(2.58)H(1.16)	4	600		20
PdH _{0.75}	Pd(2.5)H(1.28)	4	600		20
PdH	Pd(2.5)H(1.23) Pd(2.599)H(1.399) ^[50]	4	600		20

La densité d'état de ces composés est calculée par la méthode du tétraèdre [43, 44], qui nécessite un grand nombre de points dans la zone de Brillouin.

3.6 Test de convergence :

Pour obtenir les bonnes valeurs du produit $RMT_{min} * K_{max}$ et du nombre de points k assurant la convergence de l'énergie totale du système avec plus de précision, on a fixé la valeur du nombre de points k égale à 100 et on a varié les valeurs du produit $RMT_{min} * K_{max}$, pour chacune de ces valeurs, on a calculé l'énergie totale pour chaque matériaux et on a tracé les courbes (Figure 7, 8).

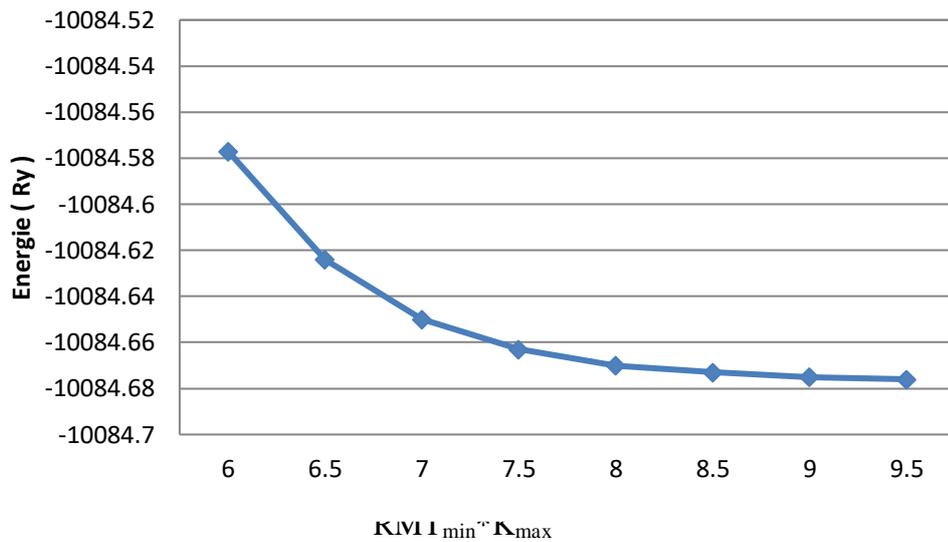


Figure 7: Variation de l'énergie totale en fonction des valeurs de $RMT_{min} * K_{max}$ pour le Pd

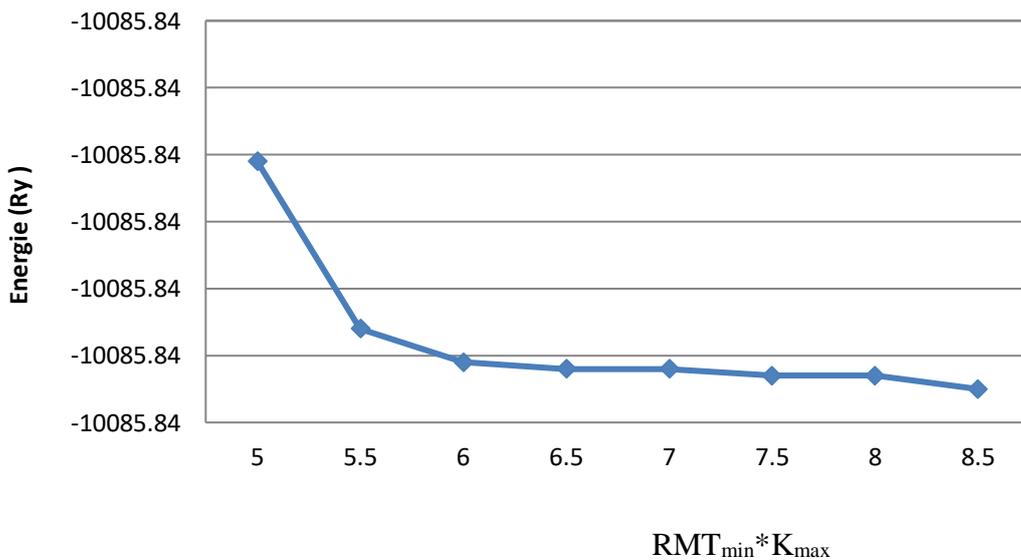


Figure 8: Variation de l'énergie totale en fonction des valeurs de $RMT_{min} * K_{max}$ pour le PdH

Après la détermination des valeurs de produit $RMT_{min} * K_{max}$, on a fixé cette dernière à la valeur qui converge et on a varié le nombre de points k dans la PZB, pour chacune de ces valeurs on a calculé l'énergie totale de chaque composé et on a tracé les courbes (Figure 9).

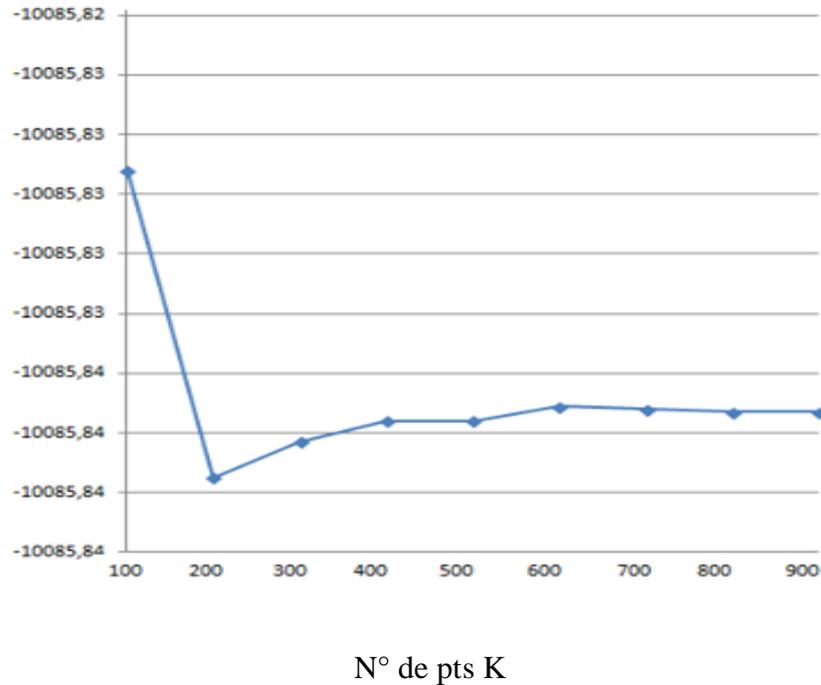


Figure 9: Variation de l'énergie totale en fonction des valeurs du nombre de points K pour le PdH

Chapitre 4

Résultats et discussion

1 Propriétés structurales

La détermination des propriétés structurales d'un matériau à étudier est le premier pas important précédant l'obtention par calculs ab-initio des propriétés physiques (électroniques, élastiques, optiques, ...) d'un matériau donné à partir de sa structure à l'échelle microscopique.

L'hydruure de palladium PdH cristallise dans les conditions standards dans la structure cubique à faces centrées (cfc), avec un groupe d'espace Fd3m (classé 227 dans le tableau international de la cristallographie) [45]. Les atomes de palladium sont situés aux positions (u, u, u) dans la maille, alors que les atomes d'hydrogène sont aux positions octaédriques (figure 10).

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurelles, thermodynamiques et électroniques de Pd et PdH, en plus des hydruures PdH_{0.25}, PdH_{0.50} et PdH_{0.75} prenant à chaque fois trois, deux et un site octaédrique(s) vacant(s) respectivement.

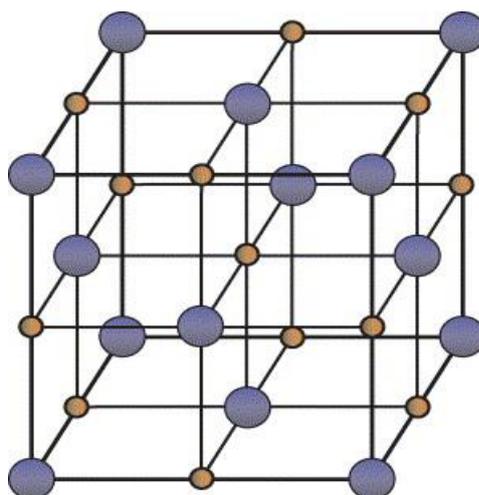


Figure 10: La maille d'hydruure de palladium PdH.

Chapitre 4 : Résultats et discussion

De nos jours, il est possible de calculer l'énergie totale des solides de façon assez précise moyennant certaines approximations telles que celles de la densité locale (LDA).

Pour déterminer les propriétés structurales à l'équilibre statique tel que le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 (bulk modulus) et sa dérivée par rapport à la pression B'_0 , nous avons calculé l'énergie totale $E(V)$ pour différentes valeurs du volume de la maille primitive, puis ajusté les points $E(V)$ calculés par une équation d'état. Dans le présent travail, nous avons utilisé l'équation d'état de Murnaghan [46] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{E_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad 4.1$$

où B_0 et B'_0 sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, et V_0 le volume d'équilibre de la maille élémentaire.

La constante du réseau a_0 correspondant à l'état fondamental est déduite à partir du minimum de la courbe $E(V)$ et le module de compression B est déterminé par :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad 4.2$$

Dans les figures 11 suivantes, nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'élément Pd, et des composés PdH_{0.25}, PdH_{0.50}, PdH_{0.75} et PdH que nous avons étudiés.

Chapitre 4 : Résultats et discussion

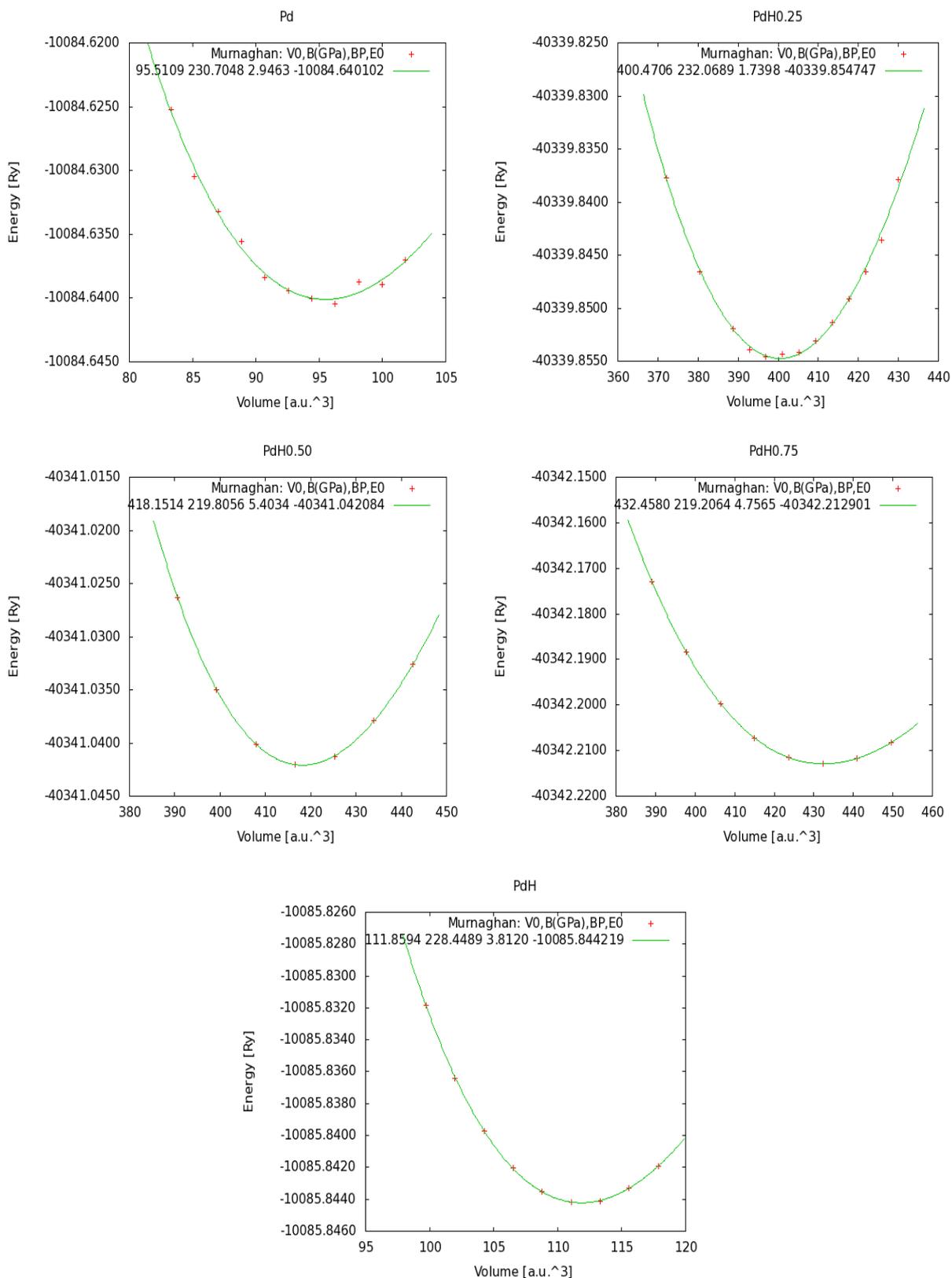


Figure 11 : Optimisation de volume des systèmes Pd et PdH_x (x = 0.25, 0.50, 0.75 et 1)

Dans le tableau (2), nous avons rassemblé l'ensemble des résultats des paramètres structuraux de l'état fondamental des composés tels que les constantes du réseau, les modules de compression et les énergies totales minimales calculées de façon ab initio en utilisant la LDA. Nous avons aussi inclus dans le tableau les valeurs expérimentales quand celles-ci sont disponibles pour faciliter la comparaison.

Tableau 2 : Résultats de nos calculs des paramètres structuraux de l'état fondamental des composés étudié en utilisant la LDA ainsi que les résultats de la littérature.

PdH_x	$a_0 (\text{Å})$	$B_0 (GPa)$	$B'_0 (GPa)$
Pd	3.8457423 [*] , 3.8960 ^[48] , 3.8796 ^[54] , 3.88 ^[57]	234.9077 [*] , 230.8 ^[49] ,	2.9463 [*]
PdH _{0.25}	3.90663 [*] , 3.94 ^[56]	232.0689 [*]	1.7398 [*]
PdH _{0.50}	3.963234 [*]	219.8056 [*]	5.4034 [*]
PdH _{0.75}	4.007966 [*]	219.2064 [*]	4.7565 [*]
PdH	4.053716399 [*] , 4.03 ^[51] , 4.09637 ^[48] , 4.07 ^[56]	228.4489 [*] , 224.5 ^[50] , 223.8 ^[51] , 225.5 ^[52]	3.8120 [*]

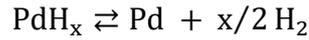
*: *notre calcul*.

Nous remarquons ainsi que l'absorption d'hydrogène est accompagnée d'une sensible dilatation dans les réseaux cristallins.

Nos résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

2 Propriétés thermodynamiques

La déshydrogénation du palladium se fait par la réaction suivante :



Alors l'enthalpie de formation sera :

$$\Delta H_{\text{formation}} = E_{\text{tot}}(\text{PdH}_x) - E_{\text{tot}}(\text{Pd}) - x/2 E_{\text{tot}}(\text{H}_2)$$

Les énergies du palladium et des hydrures PdH_x ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) sont celles optimisées par nos calculs des minima. Par contre, l'énergie de H_2 a été calculée pour une molécule libre dans les mêmes conditions ; sa valeur est : $E_{\text{H}_2} = -2.17006 \text{ Ry}$. Sachant que l'énergie calculée du palladium est égale à : -40338.60388 Ry , nous avons pu présenter notre résultats dans le tableau 3 suivant :

Tableau 3 : Énergie totale calculée par FP-LAPW et enthalpie de formation.

<i>Composé</i>	<i>Énergie totale (eV)</i>	<i>Enthalpie de formation (eV)</i>
PdH _{0.25}	-548850.493678	-0.577424
PdH _{0.50}	-548866.566597	-0.905008
PdH _{0.75}	-548882.156051	-1.111738
PdH	-548901.139548	-2.166974

A partir de tableau 3, Les résultats montre que les énergies de formation décroissante avec l'accroissement du nombre des atomes d'hydrogène absorbé par le palladium de 1 à 4 atome par maille.

Malgré que les hydrures PdH_x ($x=0.25,0.50$) n'existent pas dans la pratique (car il existe deux phase mixte ($\alpha+\beta$) dans cette cas), nous avons remarqué qu'ils sont à peu près stables que PdH.

L'hydrure le plus stable qui a une structure symétrique (cfc) est le PdH (celui qui a l'énergie la plus négative).

3 Propriétés Électroniques

Dans ce travail, les propriétés électroniques de PdH_x (x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1) ont été calculées dans le cadre de la DFT en utilisant le code WIEN2k.

Nous acceptons que chaque atome d'hydrogène apport un électron à la bande 4d du palladium, dont le niveau de Fermi se déplace régulièrement vers les basses énergies.

Dans une point du vue chimique, à partir du tableau 4 suivant, nous constatons que l'atome d'hydrogène peut gardé son électron à cause de leurs électronégativité presque est égale à celle de Pd. Mais a cause de cette sensible déférence il existe un attraction entre les deux derniers atomes.

Tableau4 : Quelques constantes électroniques reliées aux atomes de Pd métal et H.

Atome	Affinité électronique (eV)	Énergie d'ionisation (eV)	Électronégativité (Pauli Scale)	Électronégativité (Allred-Rochow Scale)
Pd	0.518	7.76	2.2	1.35
H	0.702	13.6	2.2	2.2
Fonction d'activité de Pd métal			5.12 (eV)	

Pour faire connaitre le type de liaison du system Pd-H, nous avons calculé les propriétés électroniques suivant :

3.1 Structure des bandes d'énergie

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour nos composés Pd et PdH_x (x = 0.25, 0.50, 0.75, 1) les spectres sont caractérisés par la présence des bandes 4d(d, d_{eg}, d_{t2g}) et de la bande s d'hydrogène. Les résultats que nous obtenons sont illustrés sur les figures 12 et 13.

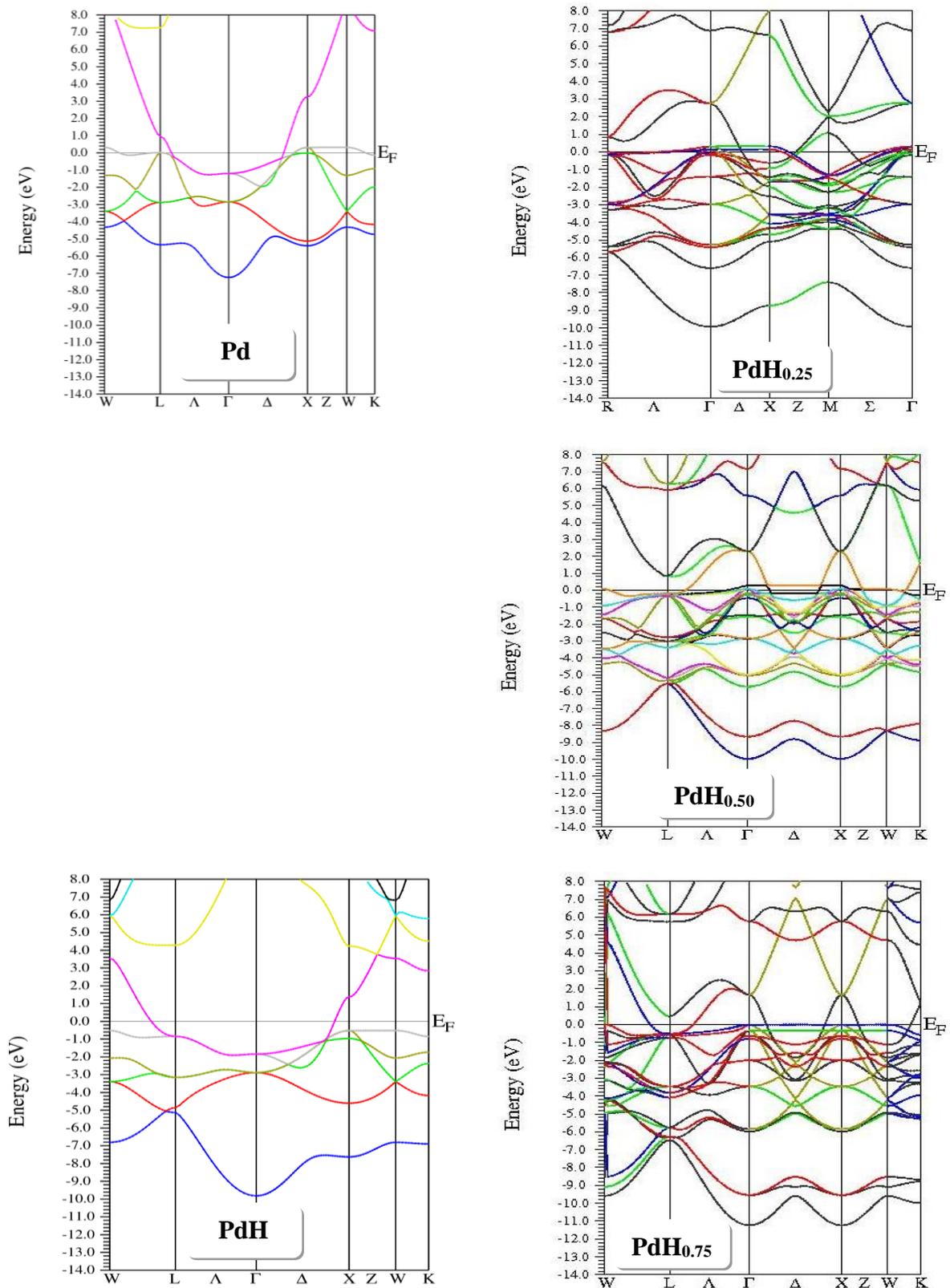


Figure 12 : structure des bandes d'énergie du Pd et de PdH_x(x=0,0.25,0.50,0.75,1)

On remarque une certaine ressemblance entre ces structures de bandes bien que quantitativement elles soient différentes.

Les matériaux étudiés sont tous des conducteurs, les bandes de conduction sont continuées. Nous constatons que les minimums des bandes des conduction se trouvent au même point k (0, 0, 0), précisément au point Γ de la première zone de Brillouin, sauf avec le $\text{PdH}_{0.25}$ qui a la même valeur aussi au point k (1, 0, 0), précisément au point X.

On a comparé les résultats pour le PdH qu'est très similaire de celle des références [53, 54,55, 56], et aussi pour le Pd qu'est en accord avec celle des références [54,57].

On a vu aussi que le minimum bande de valence de $\text{PdH}_{0.75}$ est plus grand que les autres (la bande d'énergie plus dispersée) ce qu'il montre plus d'interaction entre les motifs des mailles, c'est-à-dire plus de stabilité de ces matériaux. Sachons que cette bande devient de l'hybridation de deux orbitales (Pd-d et H-s).

Les états Pd-d nonhybridés avec les états H-s ne influent pas par la formation des hydrures.

3.2 La densité d'états (DOS) :

Les densités d'états totales (DOS) et partielles de Pd et PdH_x en fonction de l'énergie (en eV), le niveau de Fermi est pris comme énergie zéro (ligne discontinue) obtenues par la méthode FP-LAPW sont représentées dans les figures 14, 15 et 16.

Les électrons de valences dans les composées étudiées sont de type d (4d de palladium) et s (1s d'hydrogène) .

On sait que le niveau de Fermi se trouve dans le Pd pur au voisinage immédiat d'un pic de densité d'état qui donne d'ailleurs à ce métal des propriétés tout à fait particulières (supraconductivité....).

Les électrons s de les atomes d'hydrogènes sont localisées au deux pics principale, l'un a environ 7eV au-dessous de niveau de Fermi, où nous avons une hybridation entre leurs

Chapitre 4 : Résultats et discussion

orbitaux s et l'orbital d_{eg} de palladium et l'autre a environ 4,2 eV au dessus de niveau de Fermi, où nous avons une hybridation avec l'orbital d_{t2g} de palladium

Les électrons de palladium de type d_{eg} ont deux pics intenses a -1 eV et -3 eV sont hybridés avec les pics des électrons de type d_{t2g} , et un autre pic a -2 eV de d_{eg} et un autre de d_{t2g} à -2,8 eV.

On remarque un sensible déplacement des densités des états PdH_x vers la basse énergie a chaque addition d'un atome H, ce qu'il est démontré dans la référence [53] pour le Pd, $PdH_{0.25}$ et PdH, en plus avec celle de PdH dans la référence [58]

L'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés électroniques de l'hydrure de palladium est relié aux changements des distances interatomiques par rapport le palladium pur.

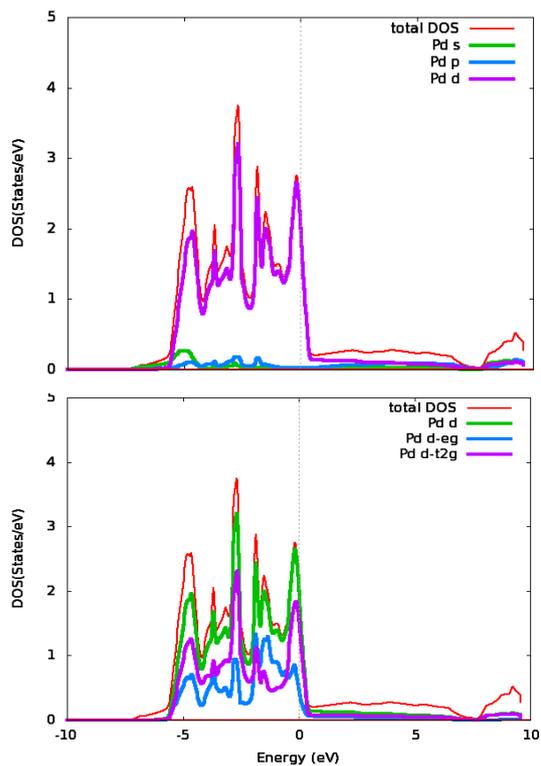


Figure14 : Les densités d'états partielle et totale de Pd

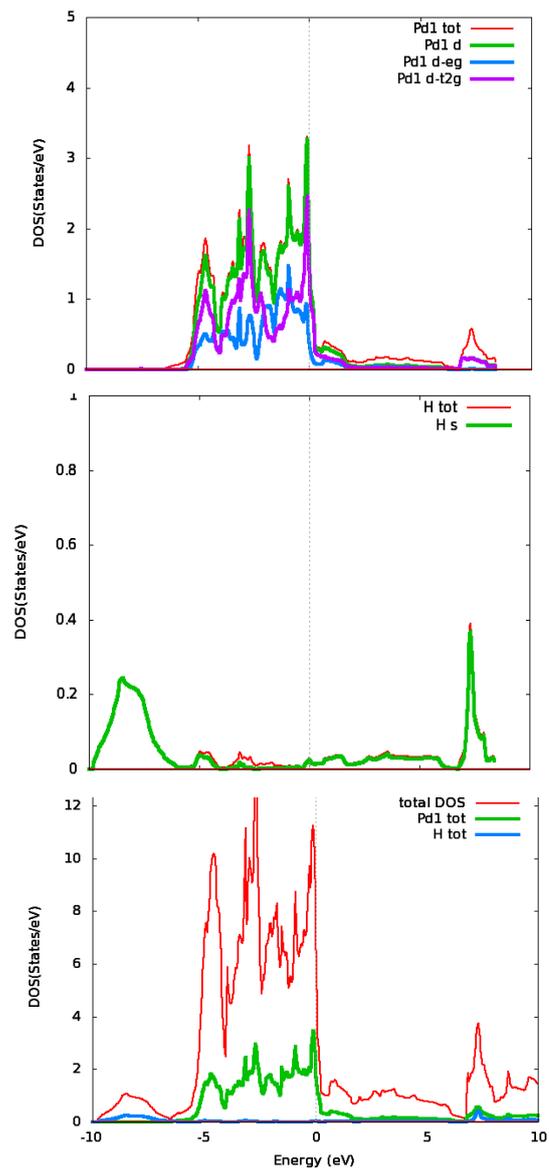


Figure15 : les densités d'état partielle et totale de PdH_{0.25}

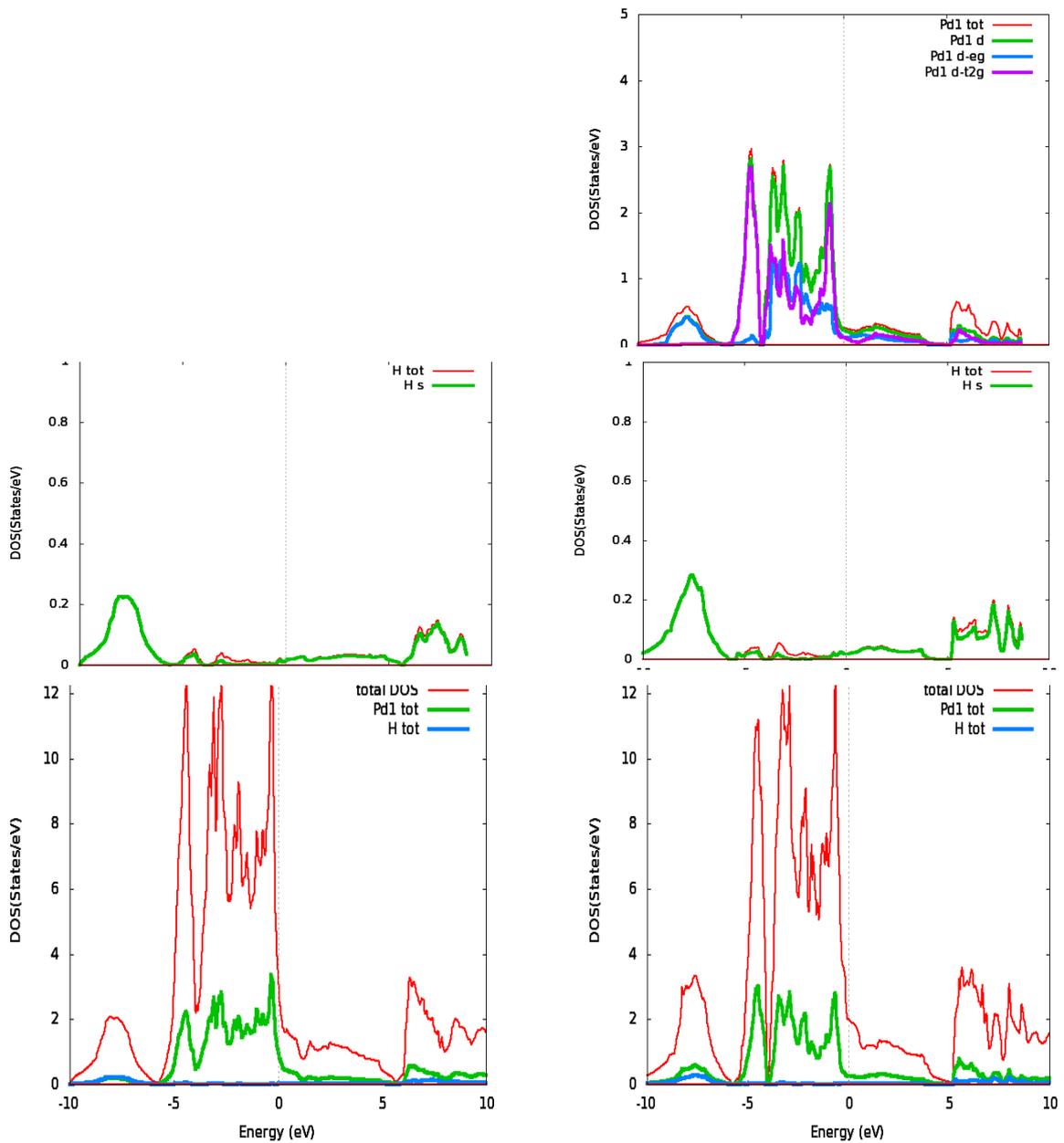


Figure16: les densités d'état partielle et totale de PdH_{0.50}

Figure17: les densités d'état partielle et totale de PdH_{0.75}

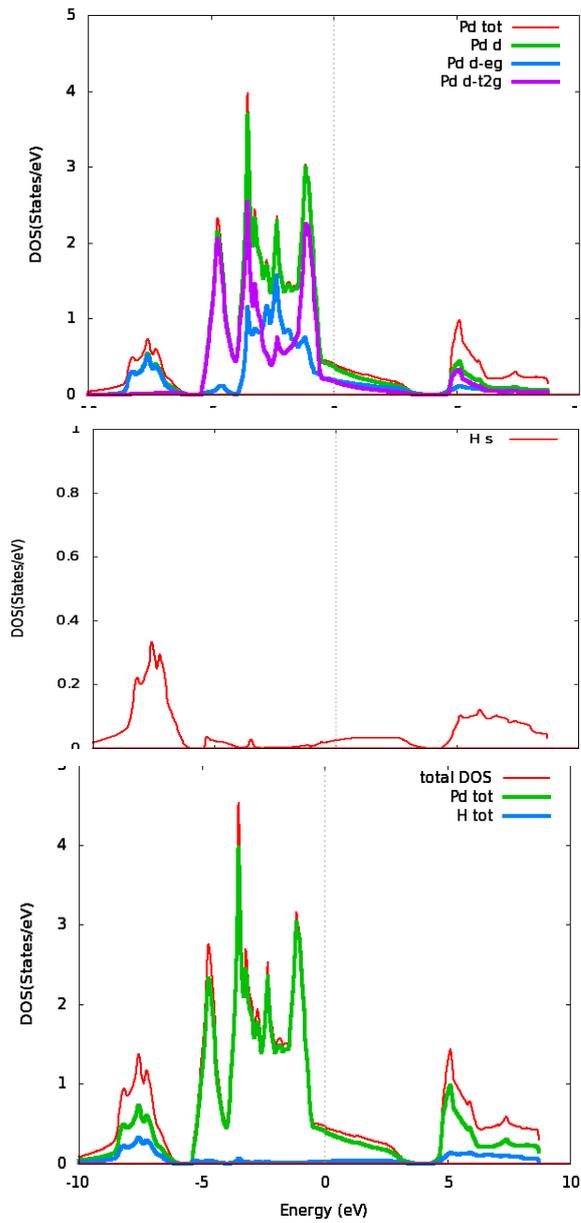


Figure18: Les densités d'états partielle et totale de PdH

3-3 Densité de charges électroniques

La connaissance de la densité de charges électroniques revêt un intérêt fondamental. Elle nous permet de connaître plusieurs propriétés chimiques et physiques des solides.

A l'aide de la densité de charge, on peut connaître le type de liaisons qui s'établit entre les constituants du matériau, l'origine des propriétés optiques, électroniques et structurales.

A la différence de la structure de bandes qui sont étudiées dans l'espace réciproque, les densités de charge sont traitées dans l'espace direct et peuvent ainsi donner une idée réaliste des distributions de charges électroniques. Elles permettent le calcul, par exemple, de la charge de liaison, qui ne peut être calculée par d'autres méthodes.

Le caractère ionique ou covalent d'un solide est lié à la répartition de la charge entre les constituants. Ces deux caractères sont reliés par la relation suivante :

$$f_c + f_i = 1$$

Dans laquelle :

f_c : désigne le facteur de covalente.

f_i : est le facteur d'ionité.

Pauling [51] a défini l'ionité d'une façon thermochimique, tandis que Coulson [38] *et al* ont employé la méthode des liaisons fortes (LCAO) pour la définition de l'ionité.

Pauling définit alors l'électronégativité comme étant « le pouvoir d'un atome dans une molécule à attirer les électrons vers lui ».

Cette définition attire l'attention sur la distribution de la densité de charges électroniques centrées autour de chaque atome.

L'ionité qui est directement associée au caractère de la liaison chimique, fournit un moyen pour expliquer et classer les propriétés des solides.

Chapitre 4 : Résultats et discussion

Pour connaître la nature et le caractère des liaisons entre les atomes, et pour expliquer le transfert de charge ainsi que les propriétés des liaisons dans le cas des matériaux Pd et PdH_x, nous avons calculé les densités de charge de valence totales dans le plan les plus denses.

On définit la densité de charge électronique comme étant la probabilité de trouver un électron de charge « e » dans une certaine région de l'espace :

$$\rho(r) = e|\psi(r)|^2$$

On obtient la densité de charge électronique totale dans le cristal en sommant sur tous les états électronique k occupés de toutes les n bandes du cristal :

$$\rho(r) = 2e \sum_{n,k} |\psi_{n,k}(r)|^2$$

Le calcul de la densité de charges totale nécessite la connaissance des fonctions d'ondes dans toute la zone de Brillouin.

La représentation de la densité de charges $\rho(r)$ se fait dans notre travail par la méthode de représenter $\rho(r)$ sous forme de ligne d'égale densité; ce qui implique une projection topographique de $\rho(r)$ sur un plan passant à travers les deux atomes présents dans la cellule adjacente.

Les figures (17-21) montrent les profils de la densité de charges électroniques pour le Pd et le PdH_x (x = 0.25, 0.50, 0.75, 1) dans leurs structures cubiques cfc dans lesquelles l'hydrogène se trouve sur les sites octaédrique. Alors que les figures (22-24) montrent les profils de la densité de charges électroniques de la maille de PdH une fois occupée avec le Pd seul, une autre avec l'H seul et différentielle.

A partir de la densité de charge de Pd nous remarquons une distribution de charge uniforme sphérique autour de ce métal de transition se qui confire une liaison métallique.

Chapitre 4 : Résultats et discussion

Nous remarquons que ces densités de charges présentent à peu près les mêmes caractéristiques et sont caractérisées chacune par un maximum de charges qui se trouve légèrement déplacé vers le côté du palladium. Une autre partie de charge significative se trouve localisée au voisinage du palladium. Au niveau de l'hydrogène, il existe une charge faible. Par ailleurs, une autre constatation peut être faite, c'est qu'il y a une faible charge égale à (0.3) au niveau des régions interstitielles pour tous les hydrures étudiés.

Le déplacement du maximum de la densité de charge vers le côté de palladium est dû à une différence de potentiel du Pd et de H. ces résultats est on accord qualitativement avec celle de référence [2] et de référence [53] pour le Pd et de PdH.

Cependant, la densité de charges électroniques est légèrement asymétrique autour du centre de la liaison, ainsi le transfert important de charges du cation vers l'anion indique que l'anion possède un potentiel plus fort que celui du cation. Cette différence de potentiel est responsable du caractère de l'ionité présent dans la liaison. Donc la similarité présentée dans la somme des quatre bandes de valence indique que le caractère covalent est légèrement plus prononcé que le caractère ionique pour tous ces composés.

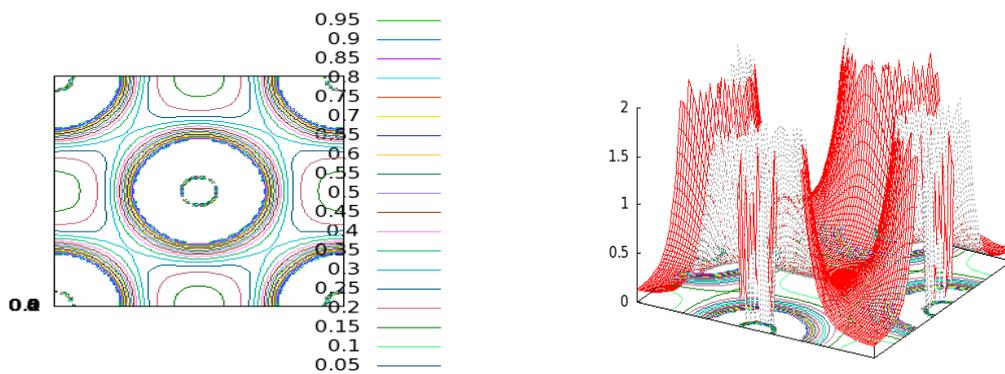


Figure 19: Spectre de densité de charge électronique de Pd au plan 1 0 0

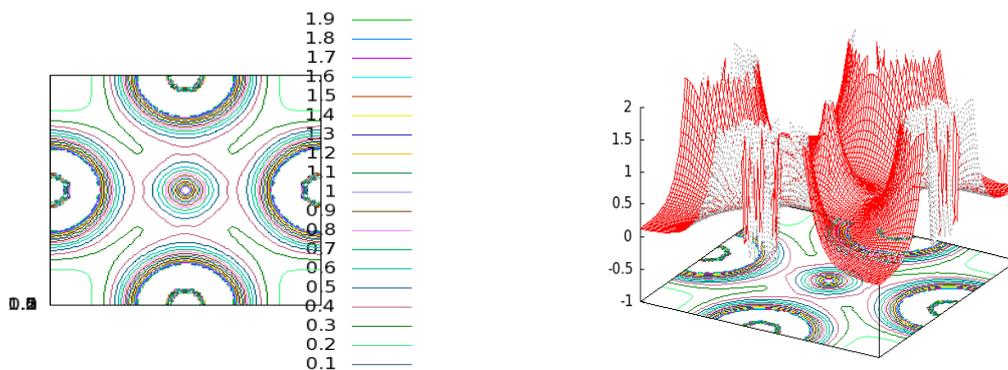


Figure 20: Spectre de densité de charge électronique de PdH_{0.25} au plan $\frac{1}{2}$ 0 0

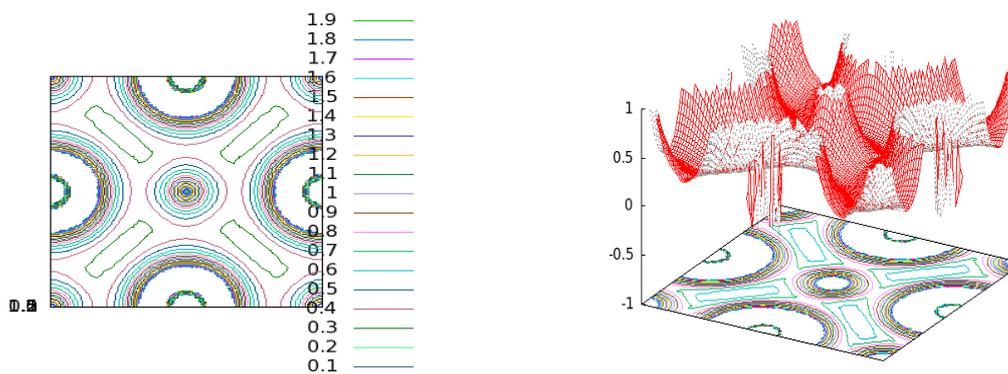


Figure 21: Spectre de densité de charge électronique de PdH_{0.50} au plan $\frac{1}{2}$ 0 0

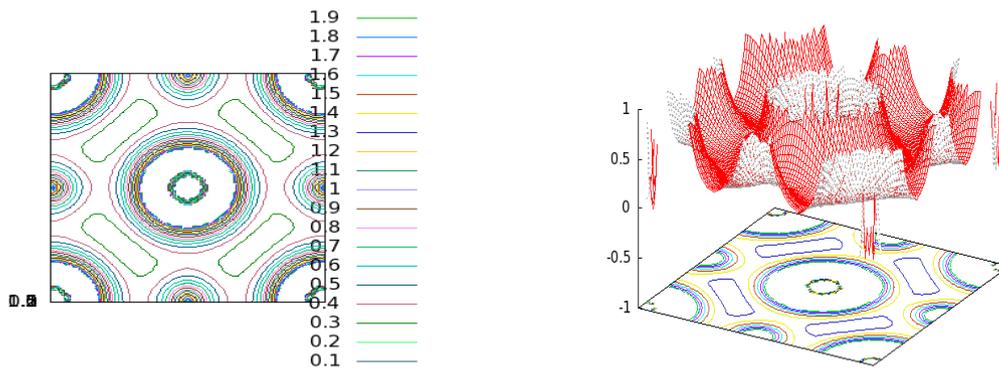


Figure 22: Spectre de densité de charge électronique de PdH_{0.75} au plan 1 0 0

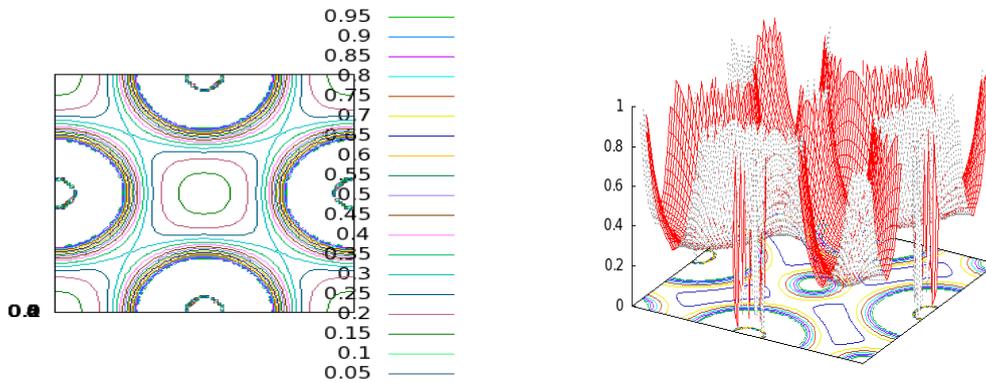


Figure 23: Spectre de densité de charge électronique de PdH au plan 1/2 0 0

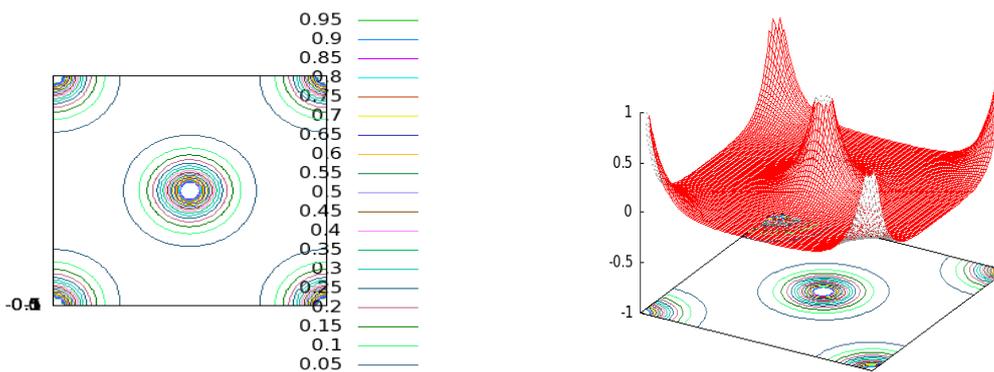


Figure 24: Densité de charge de PdH-Pd dans le plan 1/2 0 0

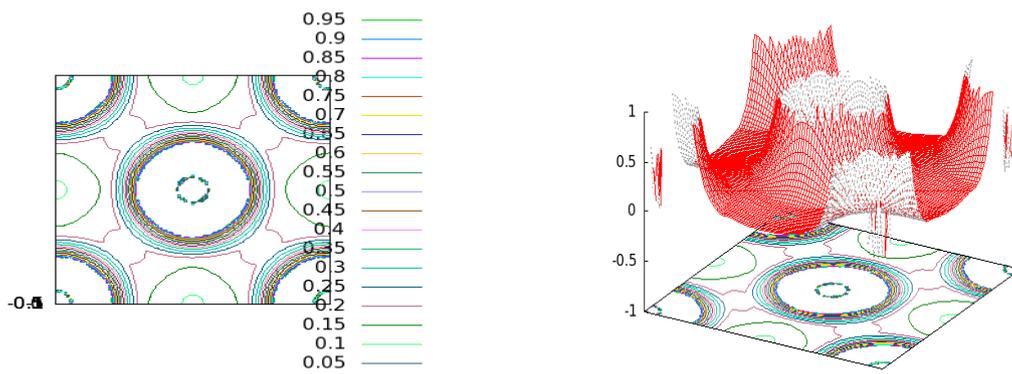


Figure 25: Densité de charge de PdH-H dans le plan de plan 1 0 0

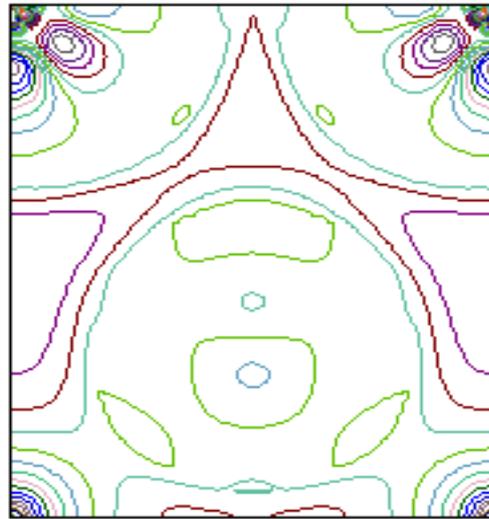


Figure 26: Densité de charge différentielle de PdH dans un quart de plan $\frac{1}{2} 0 0$

Conclusion générale

Nous avons essayé, dans ce travail, de montrer l'utilité de la modélisation dans le choix des hydrures pour le stockage d'hydrogène.

Dans ce mémoire, nous avons comparé les propriétés structurales et les propriétés électroniques du palladium pur et leurs hydrures de palladium PdH_x ($x=0.25, 0.50, 0.75, 1$) dans le cadre de l'étude du stockage de l'hydrogène dans les métaux de transition, en particulier le palladium métal. Dans cette étude, nous avons utilisé la méthode tout électron des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité et en utilisant l'approximation LDA grâce au code de simulation WIEN2k publié par P. Blaha et al 2001 [42].

Nous avons tout d'abord calculé les propriétés structurales du palladium pur et de l'hydrure de palladium. Nous avons pu ainsi déterminer les paramètres du réseau, et le module de compressibilité B , et pour cela la comparaison de nos résultats avec d'autres études citées permet de dire qu'elles sont très acceptables.

Dans la nature nous ne pouvons pas trouver tous les sites octaédriques de la maille de palladium occupés, parce que l'hydrogène est plus légère, alors qu'il peut se déplacer facilement entre les sites octaédriques et les tétraédriques. Donc les composés $\text{PdH}_{0.25}$ et $\text{PdH}_{0.50}$ sont étudiés seulement théoriquement alors que le $\text{PdH}_{0.75}$ peut exister.

Nous remarquons également que l'absorption d'hydrogène est accompagnée d'une dilatation sensible du réseau cristallin.

Après l'étude des structures de bandes électroniques et des densités d'états du palladium pur et de son hydrure nonstœchiométrique, nous arrivons aux conclusions suivantes :

- ✓ Les composés Pd et PdH_x ont des propriétés des métaux.
- ✓ Nos résultats s'accordent d'une manière satisfaisante avec les résultats expérimentaux disponibles.

- ✓ Les électrons diminuent leur énergie menant à une plus grande force de liaison entre les atomes Pd et H et à un système plus stable [56].
- ✓ La modification de la structure de bande d'un métal par l'addition d'hydrogène dans les sites interstitiels de la maille est qualitativement similaire pour tous les métaux de transition 3d et 4d [57].
- ✓ Dans la phase β d'hydrure de palladium, l'atome d'hydrogène est plus électronégatif que l'atome de palladium [58].

Enfin, on peut dire que le palladium possède des bonnes caractéristiques structurales et électroniques qui lui permettent d'absorber ou de libérer une bonne quantité d'hydrogène, mais fâcheusement cette adsorption/désorption ne se fait pas facilement aux températures proches de l'ambiante. Par conséquent, et pour une recherche plus avancée sur ses caractéristiques, on peut envisager d'étudier les propriétés d'équilibres thermiques de ce système en fonction d'alliages de substitution avec d'autres métaux de transition.

Bibliographies

- [1] Hydrogen storage method employing a system in equilibrium between an alloy of magnesium and of palladium and the corresponding hydride, European Patent EP1851167 , Kind Code: B1 (2008) .
- [2] Nie Luo, George H. Miley, and Andrei G. Lipson, Modeling of Surface and Bulk Effects in Thin Film Pd Cathodes with High Proton Loading, AVS, ICMSC Conference, Cleveland, Ohio August 21-23 (2002).
- [3] D.P. Smith, Hydrogen in Metals, The University of Chicago Press, Chicago, 1948.
- [4] N.F. Mott and H. Jones, Theory of the Properties of Metals and Alloys, Dover Publications, New York, 1958.
- [5] W.P. Griffith, Rhodium and Palladium - Events Surrounding their Discovery, Metals Review, 4 (2003) 175-183.
- [6] T. Mitsui, M.K. Rose, E. Fomin, D.F. Ogletree et M. Salmeron, Dissociative hydrogen adsorption on palladium requires aggregates of three or more vacancies, Nature, **422**, (2003) 705-707.
- [7] B. Souffaché, D.S. MacLachlan et J.P. Burger, Préparation par électrolyse à basse température d'hydrures de palladium, Revue de Physique Appliquée, **14** (1979) 750.
- [8] Soskiewicz T., Superconductivity in the palladium-hydrogen and palladium-nickel-hydrogen systems, Phys. Stat. Sol. (a) **11** (1972) K123-K126
- [9] Toepke I.L., Superconductivity of thorium hydrides and thorium deuterides, Thèse de PhD, University of Illinois 1971
- [10] Satterthwaite C.B. and Toepke I.L., Superconductivity of hydrides and deuterides of thorium, Phys. Rev. Letters **25** (1970) 741-743
- [11] Hemmes H., Driessen A., Kos J., Mul F.A., Griessen R., Caro J. and Radelaar S., Synthesis of metal hydrides and in situ resistance measurements in a high-pressure diamond anvil cell, Rev. Sci. Instrum. **60** (1989) 474-480
- [12] Gupta M. and Burger J.P., Trends in the electron-phonon coupling parameter in some metallic hydrides, Phys. Rev. B, **24** (1981) 7099-7111
- [13] Rush J.J., Rowe J.M. and Richter D., Direct determination of the anharmonic vibrational potential for H in Pd, Z. Phys. B – Condensed Matter, **55** (1984) 283-286
- [14] Westlake D.G., Satterthwaite C.B. and Weaver J.H., Hydrogen in metals, Physics Today **31** (Novembre 1978) 32-39
- [15] Kolesnikov A.I., Monkenbusch M., Prager M., Bashkin I.O., Malyshev V.Yu. and Ponyatovskii E.G., neutron scattering investigation of metastable phases of titanium hydride after quenching under high pressure, Z. Phys. Chem. **163** (1989) 709-714
- [16] Nechaev I.A., Simakov V.I. and Demidenko V.S., Electronic structure and stability relations of CaF₂ and NaCl phases in a Ti-H system, Phys. Solid State **40** (1998) 173-175
- [17] Cox S.F.J., Ross D.K., Witchell D., Hartmann O., Hempelmann R., Richter D and Stoneham A.M., Implanted muon study of superlattice ordering in palladium hydride PdH_{0.64}, Hyperfine Interactions, **31** (1986) 105-111

Bibliographie

- [18] Ross D.K., McKergow M.W., Witchell D.G. and Kjems J.K., Neutron diffraction studies of domain growth associated with the 50 K anomaly in Pd-D, *J. Less-Common Met.*, **172-174** (1991) 169-182
- [19] Bond R.A. and Ross D.K., The use of Monte Carlo simulations in the study of a real lattice gas and its application to the α' Pd-D system, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **12** (1982) 597-609
- [20] McKergow M.W., Gilbert P.W., Picton D.J., Ross D.K., Fratzi P., Blaschko O., Anderson I.S. and Hagen M., Interatomic potentials and lattice distortions in PdD_{0.8}, *Z. Phys. Chem. NF*, **146** (1985) 159-169
- [21] Blaschko O., titre, *J. Less-Common Met.*, **100** (1984) 307-3xx
- [22] Abderrachid Bechiri, Effets du désordre et du substrat sur la structure électronique dans les alliages semi-conducteurs III-V, thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine UMC (Algérie), 2006.
- [23] Stéphane Olivier, Rôle des contraintes dans les reconstructions de surfaces métalliques, thèse de doctorat, Université de la méditerranée Aix-Marseille II, 2004 .
- [24] Rémi Arras, Structure électronique au voisinage des défauts de la magnétite et des interfaces Fe₃O₄/MgO(001), thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2010.
- [25] Prof. Bernard Giovannini (cours de physique du solide avancée III & IV : Propriétés électronique des métaux, notes rédigées par Damien Stucki et Christophe Berthod, Université Genève-La Suisse, année académique 2001/2002.
- [26] W. Kohn and L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.*, **140** (1965) A1133-A1138
- [27] David J. Singh, Planewaves, Pseudopotentials, and LAPW Method, Kluwer Academic Publishers, Boston 1994.
- [28] S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L)APW methods: a step-by-step introduction (Institut voor Kern-en Stralingsfysica, K.U. Leuven, Belgium), (2002 et 2004), ISBN 90-807215-1-4
- [29] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Can. J. Phys.*, **58** (1980) 1200-1211.
- [30] J.P. Perdew and A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B*, **23** (1981) 5048-5079.
- [31] D.M. Ceperley and B.J. Alder, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, *Phys. Rev. Lett.*, **45** (1980) 566-569.
- [32] Richard L. Martin, op. cit., p 120, p 479
- [33] J.C. Slater, Simplification of the Hartree-Fock Method, *Phys. Rev.*, **81** (1951) 385-390.
- [34] D. Ceperley, Ground state of the fermion one-component plasma: A Monte Carlo study in two and three dimensions, *Phys. Rev. B*, **18** (1978) 3126-3138.
- [35] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B*, **12** (1975) 3060.
- [36] J.C. Slater, *Phys. Rev.*, **51** (1937) 846.
- [37] C. Fiolhais, F. Nogueira and M.A.L. Marques, A Primer in Density-Functional Theory, Lecture notes in Physics, **620**, 2003, Springer, Berlin, chapitres 1 et 6.
- [38] K. Burke et al, The ABC of DFT, <http://dft.uci.edu/materials/bookABCDFT/gamma/g1.pdf>.
- [39] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, an augmented plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001, ISBN 3-9501031-1-2.
- [40] Blaha P, Schwarz K., Madsen G., Kvasnicka D. and Luitz J., User's Guide, WIEN2k_12.1 (Release 30.08.2012), Revised Edition, Vienna University of Technology, 2012

- [41] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B*, **136** (1964) 864.
- [42] J.P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **45** (1992) 13244.
- [43] G. Lehmann and M. Tant, On the numerical calculation of the density of states and related properties, *Phys. Status Solidi B*, **54** (1972) 469.
- [44] James D. Pack and Hendrik J. Monkhorst, *Phys. Rev.*, **16** (1977) 1748.
- [45] R. J. Hill, G. R. Craig and G. V. Gibbs, *Phys. Chem. Minerals*, **4** (1979) 317.
- [46] F. D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **30** (1944) 244.
- [47] Nicholas Metropolis, The Beginning of the Monte Carlo Method, *Los Alamos Science*, **15** (1987) 125-130.
- [48] Nicholas Metropolis et Stanislas Ulam, The Monte Carlo Method, *Journal of the American Statistical Association*, **44** (1949) 335-341.
- [49] Fanny Gaillard, développement de membranes métalliques composites pour la purification de l'hydrogène, thèse de doctorat, Ecole polytechnique, Nantes, 2003.
- [50] Anjali Harmalkar and D. G. Kanhere, Electron momentum distribution in Pd and PdH, University of Poona, Pune 411 007, India R. M. Singru Indian Institute of Technology, Kanpur 208 016, India (1985)
- [51] M. Li, W. A. Goddard - *Phys. Rev. B*, Vol.40, 12157 (1989)
- [52] V. I. Anisimkin, I. M. Kotelyanskii, P. Verardi, E. Verona - *Sensors and Actuators B*, No.23, 203-208 (1995)
- [53] D. K. Hsu, R. G. Leisure - *Phys. Rev. B*, Vol.20, No.4, 1339-1344 (1979)
- [54] R. B. Schwarz, H. T. Bach, U. Harms, D. Tuggle - *Acta Materialia*, No.53, 569-580 (2005)
- [55] Michele Gupta~ and A. J. Freeman, Electronic structure and proton spin-lattice relaxation in PdH, Northwestern University, Evanston, Illinois 60201 and Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois 60439 (1978)
- [56] H. Ehrenreich and Jacquelyn A. Weiss, *Physics, Transition-metal hydrides: Electronic structure and the heats of formation*, Division of Applied Sciences, Harvard University, Cambridge, Massachusetts 02138 (1978)
- [57] D. E. Eastman and J. K. Cashionf, Photoemission Studies of Energy Levels in the Palladium-Hydrogen System*, *Phy. Rev. Letters*, Vol 27, No 1, (1971).

Résumé :

Dans ce travail, nous avons comparé les propriétés électroniques du palladium pur et les hydrides de palladium PdH_x ($x=0.25, 0.50, 0.75, 1$) dans le cadre de l'étude du stockage de l'hydrogène dans les métaux de transition. Dans cette étude, nous avons utilisé la méthode (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et en utilisant l'approximation LDA grâce au code de simulation WIEN2k.

Une cohérence a été montrée entre nos résultats et ceux d'autres calculs théoriques et d'autres données expérimentales concernant les paramètres structuraux, les structures des bandes d'énergie et les densités d'état.

A partir de ces résultats, on peut dire que le palladium possède des bonnes caractéristiques structurales et électroniques qui lui permettent d'absorber ou de libérer une bonne quantité d'hydrogène.

Mots clefs:

Propriétés électroniques, Hydrides de palladium, FP-LAPW, DFT, Structures des bandes d'énergie, Densités d'état.

Abstract :

In this work, we compared the electronic properties of pure palladium and PdH_x palladium hydrides ($x = 0.25, 0.50, 0.75, 1$) in the study of hydrogen storage in transition metals. In this study, we used the method (FP-LAPW) as part of the density functional theory (DFT) and using the LDA approximation using the WIEN2k simulation code.

Consistency has been shown between our results and those of other theoretical calculations and other experimental data concerning structural parameters, energy band structures and state densities.

From these results, we can say that palladium has good structural and electronic characteristics that allow it to absorb or release a good amount of hydrogen.

Keywords:

Electronic properties, Palladium hydrides, FP-LAPW, DFT, Energy band structures, Densities of state.

ملخص:

في هذا العمل ، قمنا بمقارنة الخواص الإلكترونية للبلاديوم النقي و هيدريد البلاديوم PdH_x ($x=0.25, 0.50, 0.75, 1$) في إطار دراسة تخزين الهيدروجين في الفلزات الانتقالية. في هذه الدراسة، استخدمنا طريقة (FP-LAPW) كجزء من نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) واستخدام تقريب LDA باستخدام برنامج المحاكاة WIEN2k. تم إثبات التوافق بين نتائجنا وتلك الخاصة بالحسابات النظرية والبيانات التجريبية الأخرى المتعلقة الخصائص البنيوية، عصابات الطاقة وكثافات الحالة. من هذه النتائج ، يمكننا القول أن البلاديوم له خصائص بنيوية وإلكترونية جيدة تسمح له بامتصاص أو تحرير كمية جيدة من الهيدروجين.

الكلمات المفتاحية:

الخصائص الإلكترونية ، هيدريد البلاديوم ، FP-LAPW ، DFT ، بنية عصابات الطاقة ، كثافات الحالة.