

Université Kasdi Merbah Ouargla

Faculté des mathématiques et des sciences de la matière

Département de physique

Thèse de doctorat en sciences



Spécialité : Physique

Option: Physique des matériaux

Par: MOHAMMEDI Lazhar

Thème

Etude *ab-initio* des propriétés structurales et électroniques des hydrures métalliques TiFe-H : Restitution totale et partielle de l'hydrogène

Soutenue publiquement le 14/11/2015

Devant le jury composé de :

AIADI Kamal Eddine
KELLOU Abdelhafid
OUAHAB Abdelouahab
BOUKRAA Aomar
DAOUDI Bahmed

Professeur
Professeur
MCA
Professeur
Professeur

Univ. Ouargla
Univ. USTHB
Univ. Biskra
Univ. Ouargla
Univ. Ouargla

Président du jury
Examineur
Examineur
Examineur
Rapporteur

Année universitaire 2015/2016

Résumé

Basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet, l'analyse de la stabilité des systèmes TiFe-H a été étudiée en utilisant l'approximation de gradient généralisée (GGA). Les paramètres de maille, le module de compression et la structure électronique des systèmes TiFe-H ont été déterminés à l'état fondamental. La restitution totale et partielle de l'hydrogène dans les systèmes TiFe-H ont aussi été étudiées par les calculs de l'énergie de formation et des densités d'états. Les paramètres d'équilibre du réseau calculé des composés TiFe, TiFeH, TiFeH₂ et TiFeH₄ sont dans la gamme de données expérimentales disponibles et les calculs théoriques précédents. On constate qu'une densité électronique relativement élevée se prolonge du site atomique d'hydrogène au site atomique de fer, mais pas au site atomique de titane. La structure de bande et l'analyse DOS montrent que les hydrures TiFeH ont un caractère métallique. Le fer au-dessous de niveau de Fermi est le collecteur principal de la liaison tandis que les états anti-liants de titane dominent au-dessus. L'hybridation entre 3d de fer et 1s de l'hydrogène semble être la plus forte. Les valeurs de l'énergie de formation indiquent que l'hydrures TiFeH₄ est moins stable, et la restitution totale d'hydrogène est plus réversible par rapport aux hydrures TiFeH et TiFeH₂. La restitution partielle d'hydrogène de l'hydrures TiFeH₄ à l'hydrures TiFeH a la meilleure réversibilité d'hydrogène parmi les systèmes TiFe-H ce qui donne trois atomes d'hydrogène avec une énergie de formation inférieure à la moitié de celle de la restitution totale d'hydrogène dans TiFeH₄. Les analyses DOS des systèmes TiFe-H confirment les résultats obtenus ci-dessus. Les densités d'états DOS des systèmes TiFe-H montrent que la structure DOS se déplace vers les états anti-liants à des énergies plus élevées au fur et à mesure que la densité de l'hydrogène augmente.

Mots clés: Théorie de la fonctionnelle de la densité, Potentiel complet, Approximation de gradient généralisée, Restitution d'hydrogène, Energie de formation, Analyses DOS.

بإعتماد نظرية التابعية للكثافة وطريقة الأمواج المستوية الخطية المتزايدة للكمون الكلي، تم دراسة إستقرار الأنظمة TiFe-H بإستعمال تقريب التدرج المعمم. تم تحديد ثوابت الشبكة، معامل الإنضغاط والبنية الإلكترونية للأنظمة TiFe-H في حالة الإستقرار. بإستعمال حسابات طاقة التشكل و كثافة الحالات تم التطرق لدراسة الإسترجاع الكلي والجزئي لذرات الهيدروجين للأنظمة TiFe-H. في حالة الإستقرار وجدت ثوابت الشبكة للأنظمة TiFe، TiFeH، TiFeH₂ و TiFeH₄ في مجال القيم التجريبية المتوفرة والقيم المتحصل عليها سابقا بواسطة الحساب. الكثافة الإلكترونية ت بين كثافة جد مرتفعة نسبيا على الإمتداد الذري الرابط بين موضع ذرة الهيدروجين وموضع ذرة الحديد، وليس موضع ذرة التيتان. بنية الأحزمة وتحليل كثافة الحالات يظهر أن هيدريدات TiFe-H لها طابع معدني. الحديد أسفل مستوى فرمي هو المساهم الأساسي لروابط البنية في حين أن حالات التيتان الغير رابطة تكون مهيمنة أعلاه. يظهر أن التهجين بين المدار 3d للحديد والمدار 1s للهيدروجين هو الأقوى. قيم طاقات التشكل تبين ان الهيدريد TiFeH₄ هو أقل إستقرار، والإسترجاع الكلي لذرات الهيدروجين يكون جد عكوس مقارنة مع TiFeH₂، TiFeH. الإسترجاع الجزئي لذرات الهيدروجين من TiFeH₄ الى TiFeH يمتلك أفضل عكوسية لذات الهيدروجين بين أنظمة TiFe-H حيث يعطي ثلاث ذرات هيدروجين بطاقة تشكل أقل بالنصف من طاقة التشكل في حالة الإسترجاع الكلي لذرات الهيدروجين ل هيدريد TiFeH₄. تحاليل كثافة الحالات للأنظمة TiFe-H تدعم النتائج المتحصل عليها أعلاه. تحاليل كثافة الحالات للأنظمة TiFe-H تبين أن بنية كثافة الحالات تتحرك باتجاه الحالات الغير رابطة في الطاقات العليا بينما تزداد كثافة الهيدروجين.

الكلمات المفتاحية: نظرية التابعية للكثافة، الكمون الكلي، تقريب التدرج المعمم، تحرير الهيدروجين، طاقة التشكل، تحليل كثافة الحالات.

Abstract

Based on density functional theory and the full-potential linearised augmented plane wave method, the stability analysis of TiFe-H systems was investigated using the general gradient approximation (GGA). The lattice parameters, bulk modulus and electronic structure of TiFe-H systems were determined in the ground state. The total and partial hydrogen restitution in TiFe-H systems were also investigated by formation energy and density of states calculations. The calculated equilibrium lattice parameters of the TiFe, TiFeH, TiFeH₂ and TiFeH₄ compounds are in the range of available experimental data and previous theoretical calculations. It is found that a relatively high electron density extends from the hydrogen atom site to the iron atom site, but not to the titanium atom site. Band structure and DOS analysis show that the TiFe-H hydrides have a metallic character. Iron below the Fermi level is the main contributor to bonding manifold whereas anti-bonding titanium states dominate above. The hybridization between iron 3d and hydrogen 1s states appear to be the strongest. The formation energy values indicate that the TiFeH₄ is less stable, and the total hydrogen restitution is more reversible compared to TiFeH and TiFeH₂. The partial hydrogen restitution from TiFeH₄ to TiFeH has the best hydrogen reversibility among TiFe-H systems giving three hydrogen atoms with a formation energy less than half that from total hydrogen restitution in TiFeH₄. The DOS analyses of TiFe-H systems support the results obtained above. The DOS of TiFe-H systems show that the DOS structure moves towards anti-bonding states at higher energies while hydrogen density increases.

Keywords: Density functional theory, Full potential, General gradient approximation, Hydrogen restitution, Formation energy, DOS analysis.

Dédicace

À la mémoire de mon père

À ma très chère mère

À ma très chère femme

À mes deux fils Iyad, Laid et à ma fille Soltana

À mes frères et mes sœurs

À mes grandes familles Mohammedi et Chaib

Remerciements

Ce travail de thèse de doctorat en sciences a été réalisé dans le laboratoire du développement des énergies nouvelles et renouvelables dans les zones arides et sahariennes, Université Kasdi Merbah Ouargla, sous la direction de Pr. Bahmed DAOUDI. Je tiens à le remercier vivement de m'avoir proposé le sujet de cette thèse, de m'avoir bien suivi, dirigé et m'avoir permis avec gentillesse, compétence et patience de mener à terme ce travail.

J'exprime mes plus sincères remerciements à Mr. Kamal Eddine AIADI, professeur à l'Université Kasdi Merbah Ouargla, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de thèse.

Je remercie respectueusement Mr. Abdelhafid KELLOU, professeur à l'Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene (USTHB) pour avoir bien voulu juger ce travail.

Mes remerciements vont également à Mr. Abdelouahab OUAHAB, maître de conférences -A-, pour avoir accepté d'examiner cette thèse.

Je tiens à remercier sincèrement Mr. 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.

Table des matières

Résumé	I
ملخص	II
Abstract.....	III
Dédicace	IV
Remerciements	V
Table des matières	VI
Liste des figures.....	X
Liste des tableaux	XII
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Généralités sur l'hydrogène	7
I.1 Introduction	8
I.2 Propriétés de l'hydrogène	8
I.3 Production de l'hydrogène.....	9
I.3.1 Vaporeformage	10
I.3.1.1 Première réaction du vaporeformage	10
I.3.1.2 Deuxième réaction du vaporeformage	11
I.3.1.3 Bilan des deux réactions du vaporeformage	11
I.3.2 Oxydation partielle.....	11
I.3.2.1 Première réaction d'oxydation partielle	12
I.3.2.2 Deuxième réaction d'oxydation partielle	12
I.3.2.3 Bilan de deux réactions d'oxydation partielle.....	12
I.3.3 Gazéification de charbon	12
I.3.4 Electrolyse.....	13
I.3.5 Photosynthèse	14
I.4 Stockage d'hydrogène	14
I.4.1 Stockage sous forme liquide à basse pression	15
I.4.2 Stockage gazeux sous basse pression	15
I.4.3 Stockage gazeux sous haute pression	15
I.4.4 Stockage solide	16
I.4.4.1 Adsorption.....	16
I.4.4.2 Absorption.....	17

I.5 Hydrures.....	17
I.5.1 Hydrures Métalliques réversibles.....	18
I.5.2 Hydrures intermétalliques	19
I.5.3 Hydrures complexes.....	19
I.6 Pile à combustible.....	20
Chapitre II : Méthodes de calcul.....	22
II.1 Introduction	23
II.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	23
II.2.1 Approximation de Born Oppenheimer	23
II.2.2 Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	24
II.2.2.1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn.....	24
II.2.2.2 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn	24
II.2.3 Equations de Kohn-Sham	25
II.2.3.1 Energie de corrélation (E_c).....	25
II.2.3.2 Energie d'échange (E_x).....	26
II.2.4 Fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation	28
II.2.5 Solution de l'équation Kohn-Sham	29
II.3 Méthode du pseudopotentiel.....	30
II.4 Méthode des ondes planes augmentées APW (Augmented Plane Waves)	32
II.5 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW (Linearised Augmented Plane Waves)	35
II.6 Méthode LAPW avec orbitales locales LO (LAPW+LO).....	37
II.7 Méthode APW + lo	37
II.8 Base mixte LAPW/APW + lo.....	38
II.9 Code WIEN2k.....	38
Chapitre III : Résultats et discussions	40
III.1 Introduction.....	41
III.2 Etude structurale et électronique de l'alliage TiFe.....	43
III.2.1 Détails de calcul de l'alliage TiFe.....	43
III.2.1.1 Test de convergence du nombre de points k de l'alliage TiFe	44
III.2.1.2 Test de convergence du paramètre de coupure $R_{mt}K_{max}$ de l'alliage TiFe	45
III.2.2 Optimisation du volume de TiFe.....	46
III.2.3 Structure de bande de l'alliage TiFe	48
III.2.4 Densité électronique de l'alliage TiFe	49

III.2.5 Densité d'états de l'alliage TiFe.....	49
III.3 Etude structurale et électronique de l'hydruure TiFeH.....	52
III.3.1 Détails de calcul de l'hydruure TiFeH	52
III.3.1.1 Test de convergence du nombre de points k de l'hydruure TiFeH	53
III.3.1.2 Test de convergence du paramètre de coupure $R_{mt}K_{max}$ de l'hydruure TiFeH.....	54
III.3.2 Optimisation du volume de l'hydruure TiFeH.....	54
III.3.3 Structure de bande de l'hydruure TiFeH.....	57
III.3.4 Densité électronique de l'hydruure TiFeH.....	58
III.3.5 Densité d'états de l'hydruure TiFeH.....	59
III.4 Etude structurale et électronique de l'hydruure TiFeH ₂	63
III.4.1 Détails de calcul de l'hydruure TiFeH ₂	63
III.4.1.1 Test de convergence du nombre de points k de l'hydruure TiFeH ₂	64
III.4.1.2 Test de convergence du paramètre de coupure $R_{mt}K_{max}$ de l'hydruure TiFeH ₂	65
III.4.2 Optimisation du volume de l'hydruure TiFeH ₂	65
III.4.3 Structure de bande de l'hydruure TiFeH ₂	69
III.4.4 Densité électronique de l'hydruure TiFeH ₂	69
III.4.5 Densité d'états de l'hydruure TiFeH ₂	71
III.5 Etude structurale et électronique de l'hydruure TiFeH ₄	74
III.5.1 Détails de calcul de l'hydruure TiFeH ₄	74
III.5.1.1 Test de convergence du nombre de points k de l'hydruure TiFeH ₄	75
III.5.1.2 Test de convergence du paramètre de coupure $R_{mt}K_{max}$ de l'hydruure TiFeH ₄	76
III.5.2 Optimisation du volume de l'hydruure TiFeH ₄	76
III.5.3 Structure de bande de l'hydruure TiFeH ₄	78
III.5.4 Densité électronique de l'hydruure TiFeH ₄	79
III.5.5 Densité d'états de l'hydruure de TiFeH ₄	80
III.6 Restitution totale et partielle des atomes d'hydrogène dans les systèmes TiFe-H.....	84
III.6.1 Energie de formation.....	84
III.6.1.1 Restitution totale des atomes d'hydrogène dans les systèmes TiFe-H.....	84
III.6.1.2 Restitution partielle des atomes d'hydrogène dans les systèmes TiFe-H.....	85
III.6.2 Densité d'états des systèmes TiFe-H	86
Conclusion générale	88
Références	91
Publications	

Liste des figures

Figure I.1: Principales origines de l'hydrogène produit dans le monde (2006).	10
Figure I.2: Représentation d'un nanotube de carbone.	17
Figure I.3: Hydrure métallique.	17
Figure I.4: Classification périodique des éléments donnant leur électronégativité (échelle de Pauling) et les différents hydrures formés.	18
Figure I.5: Tableau périodique déterminant les éléments de type A (en rouge) et les éléments de type B (en noire).	20
Figure I.6: Composition d'une cellule élémentaire d'une pile à combustible.	21
Figure II.1: Processus itératif auto-cohérent (self-consistent) de résolution des équations de Hartree-Fock ou de Kohn-Sham [35].	28
Figure II.2: a) Partie radiale de la fonction d'onde et b) Distribution de probabilité radiale d'électrons 3s de Ca [35].	32
Figure II.3: Division d'une cellule unité en région de 'muffin-tin' et en région interstitielle, pour le cas avec deux atomes non équivalents. Le point noir est l'origine du système d'axes (qui peut mais n'a pas besoin de coïncider avec le noyau d'un atome) [35].	33
Figure II.4: Procédure de la méthode APW [35].	35
Figure III.1: Structure cubique de l'alliage TiFe (a) et sa première zone de Brillouin (b).	43
Figure III.2: Variation de l'énergie totale de l'alliage TiFe en fonction du nombre de points k.	44
Figure III.3: Variation de l'énergie totale de l'alliage TiFe en fonction $R_{mt}K_{max}$.	45
Figure III.4: Variation de l'énergie totale du système TiFe en fonction de son volume.	47
Figure III.5: Structure de bande de l'alliage TiFe calculée en eV.	48
Figure III.6: Structure de bande de l'alliage TiFe calculée en Ry.	49
Figure III.7: Densité de charge sur le plan (101) de l'alliage TiFe.	50
Figure III.8: Densité d'états de l'alliage TiFe.	50
Figure III.9: Densité totale d'états de TiFe tot, Ti tot et Fe tot de l'alliage TiFe.	51
Figure III.10: Densité totale et partielle d'états de Ti tot, Ti s, Ti p et Ti d de l'alliage TiFe.	51
Figure III.11: Densité totale et partielle d'états de Fe tot, Fe s, Fe p et Fe d de l'alliage TiFe.	52
Figure III.12: Structure orthorhombique de l'hydrure TiFeH (a) et sa première zone de Brillouin (b).	53
Figure III.13: Evolution de l'énergie totale de l'hydrure TiFeH en fonction du nombre de points k.	54
Figure III.14: Evolution de l'énergie totale de l'hydrure TiFeH en fonction de $R_{mt}K_{max}$.	55

Figure III.15: Variation de l'énergie totale de l'hydruure TiFeH en fonction de son volume.	56
Figure III.16: Structure de bande de l'hydruure TiFeH.	58
Figure III.17: Densité de charge sur les plans a) ($\bar{1}00$) et b) (011) de l'hydruure TiFeH.	59
Figure III.18: Densité totale d'états de TiFeH tot, Ti tot, Fe tot et H tot de l'hydruure TiFeH.	60
Figure III.19: Densité totale et partielle d'états de Ti tot, Ti s, Ti p et Ti d de l'hydruure TiFeH.	61
Figure III.20: Densité totale et partielle d'états de Fe tot, Fe s, Fe p et Fe d de l'hydruure TiFeH.	61
Figure III.21: Densité totale d'états de Ti tot et H tot de l'hydruure TiFeH.	62
Figure III.22: Densité totale d'états de Fe tot et H tot de l'hydruure TiFeH.	62
Figure III.23: Structure orthorhombique de l'hydruure TiFeH ₂ (a) et sa première zone de Brillouin (b).	63
Figure III.24: Evolution de l'énergie totale de l'hydruure TiFeH ₂ en fonction du nombre de points k.	64
Figure III.25: Variation de l'énergie totale de l'hydruure TiFeH ₂ en fonction $R_{mt}K_{max}$.	65
Figure III.26: Variation de l'énergie totale de l'hydruure TiFeH ₂ en fonction de son volume.	66
Figure III.27: Variation de l'énergie totale de l'hydruure TiFeH ₂ en fonction des ratios c/a.	67
Figure III.28: Structure de bande de l'hydruure TiFeH ₂ .	70
Figure III.29: Densité de charge sur les plans a) (00 $\bar{1}$), b) (0 $\bar{1}$ 0), c) ($\bar{1}$ 00) and d) (002) de l'hydruure TiFeH ₂ .	70
Figure III.30: Densité totale d'états de TiFeH ₂ tot, Ti tot, Fe tot, H1 tot, H2 tot et H3 tot. de l'hydruure TiFeH ₂ .	71
Figure III.31: Densité totale et partielle d'états de Ti tot, Ti s, Ti p et Ti d de l'hydruure TiFeH ₂ .	72
Figure III.32: Densité totale et partielle d'états de Fe tot, Fe s, Fe p et Fe d de l'hydruure TiFeH ₂ .	72
Figure III.33: Densité totale d'états de Ti tot, H1 tot, H2 tot et H3 tot de l'hydruure TiFeH ₂ .	73
Figure III.34: Densité totale d'états de Fe tot, H1 tot, H2 tot et H3 tot de l'hydruure TiFeH ₂ .	73
Figure III.35: Structure tétragonale de TiFeH ₄ (a) et sa première zone de Brillouin (b).	74
Figure III.36: Evolution de l'énergie totale de l'hydruure TiFeH ₄ en fonction du nombre de points k.	75
Figure III.37: Variation de l'énergie totale de l'hydruure TiFeH ₄ en fonction $R_{mt}K_{max}$.	76
Figure III.38: Variation de l'énergie totale de l'hydruure TiFeH ₄ en fonction de son volume.	77
Figure III.39: Structure de bande de l'hydruure TiFeH ₄ .	79
Figure III.40: Densité de charge sur les plans a) ($\bar{1}00$) et b) (200) de l'hydruure TiFeH ₄ .	80
Figure III.41: Densité totale d'états de TiFeH ₄ tot, Ti tot, Fe tot et H tot de l'hydruure TiFeH ₄ .	81

Figure III.42: Densité totale et partielle d'états de Ti tot, Ti s, Ti p et Ti d de l'hydruure TiFeH_4 .	81
Figure III.43: Densité totale et partielle d'états de Fe tot, Fe s, Fe p et Fe d de l'hydruure TiFeH_4 .	82
Figure III.44: Densité totale d'états de Ti tot et H tot de l'hydruure TiFeH_4 .	82
Figure III.45: Densité totale d'états de Fe tot et H tot de l'hydruure TiFeH_4 .	83
Figure III.46: Densité totale d'états de a) TiFe , b) TiFeH , c) TiFeH_2 et d) TiFeH_4 .	87

Liste des tableaux

Tableau I.1: Propriétés physico-chimiques de l'hydrogène.	9
Tableau I.2: Réactions au sein du gazéifieur [21] .	13
Tableau III.1: Paramètres du réseau, module de compression et sa dérivée B' de l'alliage TiFe, calculés à l'équilibre comparativement aux données expérimentales et d'autres travaux si disponible.	47
Tableau III.2: Coordonnées des atomes de Ti, Fe et H dans l'hydruure TiFeH.	52
Tableau III.3: Paramètres du réseau, module de compression et sa dérivée B' de l'hydruure TiFeH, calculés à l'équilibre comparativement aux données expérimentales et d'autres travaux si disponible.	57
Tableau III.4: Distances interatomiques de l'hydruure TiFeH.	57
Tableau III.5: Coordonnées des atomes de Ti, Fe, H1, H2 et H3 dans l'hydruure TiFeH ₂ .	64
Tableau III.6: Paramètres du réseau, module de compression et sa dérivée B' de l'hydruure TiFeH ₂ , calculés à l'équilibre comparativement aux données expérimentales et d'autres travaux si disponible.	67
Tableau III.7: Distances interatomiques de l'hydruure TiFeH ₂ .	69
Tableau III.8: Coordonnées des atomes de Ti, Fe et H dans l'hydruure TiFeH ₄ .	75
Tableau III.9: Paramètres du réseau, module de compression et sa dérivée B' de l'hydruure TiFeH ₄ , calculés à l'équilibre comparativement aux ceux de la réf. [13] si disponible.	78
Tableau III.10: Distances interatomiques de l'hydruure TiFeH ₄ .	78
Tableau III.11: Energies de formation des hydrures TiFeH, TiFeH ₂ et TiFeH ₄ dans le cas de la restitution totale des atomes d'hydrogène par 1 mole de molécules H ₂ (en gras) par rapport à certaines valeurs expérimentale (ex.) et d'autres travaux sur les systèmes TiFe-H.	85
Tableau III.12: Energies de formation des hydrures au le cas de la restitution partielle des atomes d'hydrogène par 1 mole de molécules H ₂ dans les paires (TiFeH ₂ et TiFeH), (TiFeH ₄ et TiFeH) et (TiFeH ₄ et TiFeH ₂).	86

Introduction générale

A. Intérêt de l'hydrogène

L'énergie est une entité multiforme qui peut se manifester sous des aspects très divers. Toutefois, les énergies primaires directement accessibles dans la nature sont en nombre limité : ce sont les énergies fossiles (charbon, pétrole, gaz), l'énergie nucléaire (uranium) et les énergies renouvelables (hydraulique, biomasse, solaire, géothermie, éolienne, énergie des marées). Ce mélange d'énergies primaires constitue ce que l'on appelle un bouquet énergétique ou mix énergétique.

Pour la plupart des applications, il est nécessaire de convertir l'énergie afin de la rendre compatible avec l'usage envisagé. En fait, de nombreux systèmes énergétiques sont l'association de plusieurs convertisseurs, comme par exemple une centrale nucléaire qui réalise la conversion de l'énergie nucléaire en énergie thermique (réacteur) puis en énergie mécanique (turbine) et enfin en énergie électrique (alternateur). Malheureusement, le second principe de la thermodynamique nous enseigne que toute transformation de l'énergie a un coût : une partie plus ou moins importante est dissipée sous forme de chaleur inutilisable (le frottement dans un système mécanique par exemple). Dans le cas d'une centrale nucléaire de la génération actuelle, l'énergie électrique produite ne représente qu'environ un tiers de l'énergie nucléaire initiale contenue au sein du combustible. Dans de très nombreux cas, les sites de consommation de l'énergie peuvent être très éloignés du site de production ; de plus, cette énergie et la demande correspondante n'étant pas toujours concomitantes (électricité photovoltaïque inexistante la nuit, par exemple), une bonne gestion de l'énergie demande donc la mise en place à la fois d'un réseau de distribution et de capacité de stockage de l'énergie.

Le transport de l'énergie est assuré par l'intermédiaire d'un vecteur énergétique. À l'heure actuelle, les deux principaux vecteurs sont l'électricité et la chaleur. Mais demain un nouveau vecteur pourrait devenir prépondérant : l'hydrogène qui serait converti en électricité et chaleur grâce aux piles à combustible.

L'hydrogène est l'élément chimique le plus abondant sur terre, bien qu'en général il soit lié chimiquement dans l'eau ; il est surtout le principal constituant (en nombre d'atomes) de toute matière vivante, associé au carbone dans tous les composés organiques.

Aujourd'hui, nos besoins énergétiques sont largement couverts par les énergies fossiles (plus de 80%, et les transports notamment dépendent à 95% du pétrole), et le reste par des énergies renouvelable et nucléaire. La prise de conscience par nos sociétés modernes de l'impact des

émissions de CO₂ sur le réchauffement de la planète, l'augmentation néfaste de l'effet de serre et l'épuisement progressif des énergies fossiles nous a conduit à rechercher des énergies alternatives et moins polluantes. La seule solution pour résoudre cette apparente incompatibilité est la limitation des émissions de CO₂ issues des énergies fossiles, par séquestration pour obtenir d'autres gaz utiles. L'intérêt de l'hydrogène ne se limite pas à la seule valorisation des combustibles fossiles, mais aussi aux autres formes d'énergie primaire. En effet, ces énergies alternatives sont de deux types. Soit elles fournissent directement de l'électricité (photovoltaïque, éolien, géothermie) qui doit être utilisée simultanément ou transformée en hydrogène (électrolyse) pour être stockée ou utilisée dans d'autres systèmes mobiles (transports) ou fixes (industries), soit elles fournissent de l'hydrogène directement (thermochimie) ou indirectement (transformation de biomasse).

L'énergie produite par unité de masse de l'hydrogène est de 142 MJ.kg⁻¹, qui est plus élevée que celle des hydrocarbures qui est de l'ordre de 47 MJ.kg⁻¹ ; en plus, la combustion de l'hydrogène par oxydation ne produit que de la vapeur d'eau, ce qui le rend un carburant respectueux de l'environnement (carburant vert).

L'hydrogène présente plusieurs caractéristiques intéressantes, susceptibles d'en faire un des vecteurs énergétiques du futur. En particulier, il peut facilement être utilisé pour alimenter des moteurs de véhicule :

- ✓ soit dans un moteur à combustion interne, comme dans le cas des véhicules actuels. L'efficacité étant alors limitée par le cycle de Carnot et le rendement à environ 25 % ;
- ✓ soit avec un moteur électrochimique utilisant une pile à combustible. L'efficacité n'étant alors pas limitée par le cycle de Carnot, le rendement peut atteindre 50 à 60 %.

De ce fait, les entreprises automobiles comme BMW, Peugeot, General Motors, Toyota et d'autres ont déjà commencé à développer et tester des voitures qui fonctionnent à l'hydrogène.

En conséquence, ce vecteur d'énergie doit être étudié afin de faciliter, sécuriser et rendre moins coûteuse sa production, son transport et son stockage.

B. Positionnement de problématique de ce travail

Le stockage, rapidement réversible et sécurisé de quantités importantes d'hydrogène est encore un défi technologique et scientifique.

Dans les conditions normales (pression atmosphérique et 25 °C), l'hydrogène est un gaz dont la masse volumique est de 0.09 kg/m³. Dans ces conditions, la masse d'hydrogène nécessaire pour

qu'un véhicule ait une autonomie de 400 km serait de 4 kg, soit un volume d'hydrogène gazeux d'environ 45 m³ (45 000 litres). Le réservoir devrait avoir les dimensions d'un cube d'à peu près 3.5 m de côté ou, inversement, un véhicule équipé d'un réservoir aux dimensions actuelles ne pourrait parcourir dans le meilleur des cas que 600 m (problème de dimension). Des enjeux de sécurité existent aussi car sous forme de gaz diatomique, l'hydrogène est explosif (il a, par exemple, causé l'accident de la navette spatiale Challenger en 1986).

L'atome d'hydrogène, très petit, est parmi les plus difficiles à contenir, y compris sous forme de molécule de dihydrogène. Sa liquéfaction nécessite de le refroidir à environ – 253 °C. Cette liquéfaction est à ce jour très consommatrice d'énergie.

Les composés métalliques offrent une alternative plus prometteuse (par exemple, le palladium simple agit un peu comme une éponge à hydrogène). Dans les hydrures métalliques, l'hydrogène est stocké sous forme atomique (H) et non plus moléculaire (H₂) comme dans le cas précédent des réservoirs. L'absorption d'hydrogène (aussi appelée hydruration) peut être effectuée par l'intermédiaire du gaz dihydrogène (H₂) dissocié en deux atomes d'hydrogène (H) à une température et pression données et caractéristiques du matériau absorbant.

La capacité de stockage des hydrures métalliques peut être importante ; ainsi, l'alliage Mg₂FeH₆ « stocke » 150 kg d'hydrogène par mètre cube. Un réservoir de 26 litres serait alors suffisant pour « nos » 4 kg d'hydrogène. Néanmoins la densité volumique ne suffit pas, il faut encore que l'hydrure soit facilement réversible (a priori par chauffage ou réduction de la pression) (problème de réversibilité du stockage de l'hydrogène).

Parmi les dispositifs de stockage prometteurs figurent les hydrures métalliques et intermétalliques. Le choix des matériaux est basé sur leurs capacités de stockage, leur bonne réversibilité et leur grande réactivité.

C. Méthodes de calcul

L'étude de ces matériaux passe par une compréhension de la structure électronique et par conséquent des propriétés de ces matériaux. Les théoriciens ont développé des méthodes basées sur des modèles dits « semi-empiriques ». De tels modèles comportent souvent de nombreux paramètres ajustables aux données expérimentales. D'autres méthodes de calcul plus rigoureuses et plus sophistiquées dites « *ab-initio* », basées sur la théorie quantique fondamentale, utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrées pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

Ces méthodes sont devenues aujourd'hui un outil de base pour l'étude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques, ... des molécules et des matériaux. Elles sont

aussi un outil de choix pour l'étude de certains effets difficiles ou impossibles à déterminer par voie expérimentale, pour la prédiction de nouveaux matériaux et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire. Grâce au développement récent dans la théorie électronique, la conception des matériaux pour le stockage d'hydrogène par ordinateur est devenue actuellement l'un des moyens les plus efficaces.

La puissance des calculs *ab-initio* a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). La DFT est une théorie quantique qui produit des résultats précis pour la résolution des structures électroniques. Elle consiste en la prise en compte des effets multi-corps par la solution à une particule dans un champ moyen dû aux autres particules. Le potentiel effectif qui tient compte de ce champ moyen est augmenté du potentiel d'échange-corrélation. L'énergie totale ainsi que celle correspondant à ce dernier terme qui comprend les effets multi-corps (donc inconnus), est décrite comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ comme seul paramètre variationnel. Différentes fonctionnelles existent pour la DFT, telle que l'approximation de la densité locale (LDA, native de la DFT) et l'approximation de gradient généralisée (GGA).

D. Originalité de ce travail

Ivey et Northwood ont fait un bilan sur de nombreux systèmes binaires des alliages métalliques qui ont été étudiés jusqu'à présent notamment AB, AB₂, AB₅, AB₃, et A₂B₇ [1]. Les alliages intermétalliques AB₅ stockent de 1.4-1.9 % poids de l'hydrogène avec une cinétique de réaction rapide, et les hydrures obtenus sont relativement stables. Dans les alliages de type AB₂, l'hydrogène peut être stocké de 1.5-2 % poids avec une cinétique de réaction rapide produisant des hydrures stables. Les intermétalliques de type AB₃ et A₂B₇ peuvent stocker de 1.6 % poids de l'hydrogène pour former des hydrures stable. Les composés à base de Mg peuvent stocker jusqu'à 7% poids d'hydrogène et les hydrures obtenues sont stables et difficiles à dissocier (il existe des problèmes de cinétique de réaction). Les intermétalliques de type AB peuvent stocker de 1.8 % poids de l'hydrogène avec des cinétiques des réactions moyennes et des stabilités variées.

Parmi les intermétalliques de type AB, le système TiFe a été étudié plusieurs fois en raison de sa cinétique modérés avec une pression d'hydrogène relativement élevée à l'équilibre (≈ 4.5 atm.) dans la température ambiante. Cependant, la capacité faible de stockage de l'hydrogène (1.8-1.9 % poids) et les problèmes d'empoisonnement de O₂, H₂O, CO ne pouvaient pas être résolus complètement pour les applications pratiques.

Plusieurs études expérimentales ont été effectuées sur les hydrures de TiFe [2-7]. Des méthodes théoriques ont été utilisées pour déterminer la structure électronique de la phase β (TiFeH) et la phase γ (TiFeH₂), des hydrures de TiFe. Des calculs basés sur les ondes planes augmentés (APW) ont été fait par Gupta pour TiFeH [8]. Morinaga et *al.* [9-12] ont utilisé la méthode DV-X dans la modélisation de nombreux types d'alliages binaires afin de stocker de l'hydrogène.

Kinaci et *al.* ont étudié le système TiFe-H en utilisant la base de pseudopotentiel et les ondes planes pour la fonction d'onde [13].

Les composés solides utilisés pour stocker l'hydrogène sont classés en deux catégories en fonction de l'évolution structurale entre le composé et son hydrure. La première catégorie est pour les hydrures qui conservent la structure du composé mère (comme ZrTi₂, ZrMn₂ et NaB), et la seconde catégorie est pour les hydrures ayant une structure complètement différente de la structure initiale (comme ErNi₃, Mg₂Ni et Mg₂Co). La plupart des chercheurs classent les hydrures TiFeH, TiFeH₂ et TiFeH₄ dans la deuxième catégorie.

L'originalité de ce travail de thèse consiste à étudier par la méthode de potentiel complet des ondes planes augmentées linéarisées (*FP-LAPW*) les propriétés structurales et électroniques des hydrures à base de TiFe. Le composé TiFe forme des hydrures intermétalliques de type AB (TiFeH, TiFeH₂ et TiFeH₄). Le code de calcul utilisé dans ce travail est le code WIEN2k qui permettra essentiellement de décrire à l'état fondamental la structure électronique (Densité électronique, densités d'états, structure de bandes d'énergie, etc.) et les propriétés de liaison chimique. Nous avons aussi calculé les énergies de formation de chaque hydrure par 1 mole de molécules H₂. L'étude de la restitution totale et partielle de l'hydrogène dans le système TiFe-H joue un rôle très important pour déterminer la meilleure paire dans le système TiFe-H ayant une grande réversibilité de l'hydrogène. Les paires étudiées dans le cas de la restitution totale des atomes d'hydrogène dans les hydrures TiFeH, TiFeH₂ et TiFeH₄ sont (TiFeH et TiFe), (TiFeH₂ et TiFe) et (TiFeH₄ et TiFe). Les énergies de formation nous donnent une idée sur la stabilité des trois hydrures TiFeH, TiFeH₂ et TiFeH₄. En ce qui concerne la restitution partielle des atomes d'hydrogène les paires étudiées sont (TiFeH₂ et TiFeH), (TiFeH₄ et TiFeH) et (TiFeH₄ et TiFeH₂). La comparaison simultanée entre la restitution totale et partielle des atomes d'hydrogènes dans les systèmes TiFe-H détermine la meilleure paire: hydrure de départ et (alliage ou hydrure) de fin parmi les systèmes TiFe-H qui donne à la fois une bonne réversibilité et une bonne quantité de l'hydrogène.

En plus d'une introduction générale et d'une conclusion générale, la thèse est donc divisée en trois chapitres comme suit:

Le premier chapitre est consacré à étudier l'hydrogène, sa production, son stockage dans différents type de stockage, et les hydrures métalliques et intermétalliques.

Le deuxième chapitre est concentré sur l'étude de la théorie de la fonctionnelle de la densité, les différentes méthodes (bases) utilisées pour résoudre les équations de Kohn-Sham, et le code WIEN2k.

Le troisième chapitre est réservé aux différents résultats de calcul obtenus et leurs discussions.

Chapitre I : Généralités sur l'hydrogène

I.1 Introduction

De l'Antiquité au siècle des lumières, à la suite d'Aristote, tous les savants ont été convaincus que l'univers était constitué de quatre éléments: l'eau, la terre, l'air et le feu. Après une vingtaine de siècles, des doutes s'insinuent; ainsi au XVI^{ème}, le philosophe et médecin suisse Paracelse (1493 – 1541), qui était aussi alchimiste et physicien, se demande si "l'air" qui se dégage lors de la réaction du vitriol sur le fer est bien identique à l'air que nous respirons.

Robert Boyle (1627 – 1691) isole cet "air" au siècle suivant, puis Henry Cavendish (1731 – 1810), physicien et chimiste britannique, reprend les travaux de Paracelse avec différents métaux. En 1766, il recueille d'importantes quantités de gaz dans des vessies de porc et montre que ce gaz, "l'air inflammable", brûle dans l'atmosphère en produisant de l'eau.

Puis, les expériences d'Antoine Laurent de Lavoisier (1743 – 1794), assisté de Pierre Simon et Jean Baptiste Meusnier de La Place, fondent la chimie moderne et donnent une interprétation des résultats précédents grâce à la synthèse de l'eau effectuée le 24 juin 1783 en présence de Sir Charles Bogden, Secrétaire de la Royal Society. Cela lui permit d'écrire, dès le lendemain, à l'Académie des Sciences française, après la description de l'expérience : "nous ne balançâmes pas à en conclure que l'eau n'est pas une substance simple et qu'elle est composée, poids pour poids, d'air inflammable et d'air vital". Cet air inflammable qui, avec l'oxygène, l'air vital, composait l'eau, est l'hydrogène, nom signifiant : « qui produit de l'eau » [14-16], du grec "hydro"(eau) et "gène" (producteur, créateur) [17].

I.2 Propriétés de l'hydrogène

L'hydrogène est l'élément chimique le plus simple; son isotope le plus commun est constitué seulement d'un proton et d'un électron. L'hydrogène est ainsi le plus léger atome existant. Comme il ne possède qu'un électron, il ne peut former qu'une liaison covalente: c'est un atome univalent. Les propriétés physico-chimiques de l'hydrogène sont données dans le tableau I.1.

L'élément hydrogène est extrêmement abondant sur Terre, dans l'eau des lacs, des rivières et des océans ainsi que dans les combustibles fossiles; c'est le constituant essentiel de notre univers mais il n'existe pas à l'état libre. Le dihydrogène est la forme moléculaire de l'élément hydrogène, qui existe à l'état gazeux aux conditions normales de température et de pression. Les molécules comportent deux atomes d'hydrogène, sa formule chimique est H₂. Il est également appelé « molécule d'hydrogène » ou « gaz hydrogène » et, dans le langage courant, lorsqu'il n'y a pas d'ambiguïté avec l'élément chimique du même nom, il est très fréquemment désigné par «

hydrogène ». Le dihydrogène est un gaz incolore, inodore et non corrosif, et présente l'avantage d'être très énergétique

Tableau I.1: Propriétés physico-chimiques de l'hydrogène.

Désignation	Caractéristiques
Nom, symbole, numéro	Hydrogène, H, 1
Série chimique	Non-métaux
Groupe, période, bloc	1, 1, s
Masse volumique	0.08988 g/l (gaz, pression atmosphérique et 25 °C) 0.0708 g/ml (liquide, -253 °C) 0.0706 g/ml (solide, -262 °C)
Masse atomique	1.0079 ± 0.00007 u
Rayon atomique	0.259 Å
Configuration électronique	$1s^1$
Structure cristalline	Hexagonale

I.3 Production de l'hydrogène

Actuellement, 96% de l'hydrogène est produit à partir des hydrocarbures, en raison tout d'abord de leur intégration dans l'industrie pétrolière qui est l'une des premières consommatrices d'hydrogène (Figure I.1). Les autres raisons sont, bien entendu, leur disponibilité actuelle ainsi que leur réactivité chimique et le coût global de production. La matière première prédominante est logiquement le gaz naturel constitué principalement de méthane (de formule chimique CH_4 soit 4 atomes d'hydrogène pour 1 atome de carbone, ce taux d'hydrogène par rapport au carbone est le plus important par rapport à tous les autres hydrocarbures). D'autres hydrocarbures peuvent aussi être utilisés [18].

Les principales voies de production à partir des hydrocarbures retenues au stade industriel passent par la production de syngaz, ou gaz de synthèse, qui est un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone ($\text{H}_2 + \text{CO}$). Actuellement l'hydrogène est utilisé comme matière première dans l'industrie chimique et pétrochimique. Sa production est donc généralement associée à d'autres unités présentes pour minimiser les coûts énergétiques et matériels. Par exemple dans la production d'ammoniac, le CO_2 issu des étapes précédentes de fabrication d'hydrogène est utilisé pour produire de l'urée à partir de l'ammoniac [18].

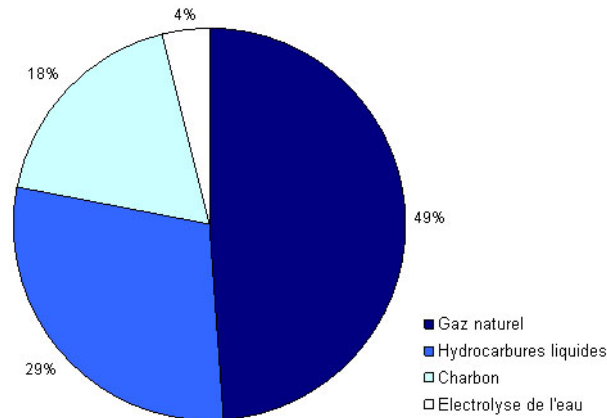


Figure I.1: Principales origines de l'hydrogène produit dans le monde (2006).

I.3.1 Vaporeformage

Le vaporeformage [19], ou reformage à la vapeur, consiste à transformer les hydrocarbures en gaz de synthèse par réaction avec de la vapeur d'eau et en présence d'un catalyseur à base de nickel, à haute température (840 à 950°C) et à pression modérée (20 à 30 bar). Le gaz de synthèse obtenu n'est pas un mélange simple d'hydrogène et de monoxyde de carbone. Du fait des différentes réactions mises en jeu, il contient également du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau ($H_2 + CO + CO_2 + CH_4 + H_2O$) ainsi que des hydrocarbures résiduels.

Le vaporeformage est généralement effectué à partir de gaz naturel. Il peut également l'être à partir de méthane ou de naphta. Selon la nature des hydrocarbures utilisés, appelés charge de vaporeformage, et la pureté d'hydrogène souhaitée, différents procédés existent. Pour maximiser la production d'hydrogène, les deux principales réactions chimiques à mettre en œuvre sont la production de gaz de synthèse et la conversion du CO. On notera que ces réactions sont thermodynamiquement équilibrées, ce qui signifie que même si on laisse tout le temps nécessaire à la réaction chimique pour s'effectuer, une partie de la charge ne réagit pas et reste mélangée aux produits. Dans le cas du vaporeformage, ceci se traduit par une fraction significative de méthane (CH_4) et de monoxyde de carbone (CO) en sortie d'unité [20]. Ces deux réactions du vaporeformage de gaz naturel et leur bilan sont :

I.3.1.1 Première réaction du vaporeformage

La première réaction est donnée par:



Enthalpie de réaction à 298 K $\Delta H = 206 \text{ kJ mol}^{-1}$

Cette réaction correspond au vaporeformage proprement dit. Elle est endothermique et se caractérise par un rapport H_2/CO généralement compris entre 3 et 5 en fonction de la qualité de la charge, des conditions de température et de pression retenues pour le dimensionnement du réacteur, et du rapport vapeur/carbone à l'entrée du réacteur [20].

Au niveau du réacteur, les conditions opératoires à mettre en œuvre sont plus ou moins sévères et dépendent notamment du mode de purification final de l'hydrogène.

I.3.1.2 Deuxième réaction du vaporeformage

La deuxième réaction est donnée par:



Enthalpie de réaction à 298 K $\Delta H = -41 \text{ kJ mol}^{-1}$

Cette réaction correspond à la conversion du CO (ou water gas shift). Elle est légèrement exothermique et plus ou moins complète, selon qu'elle est effectuée en 1 ou 2 étapes.

I.3.1.3 Bilan de deux réactions du vaporeformage

Le bilan des deux réactions est donné par:



Enthalpie de réaction à 298 K $\Delta H = 165 \text{ kJ mol}^{-1}$

Globalement, le bilan des deux réactions précédentes est endothermique. On peut mentionner également que le gaz de synthèse, après conversion du CO, contient en moyenne 16 à 25% en volume de CO_2 . Les deux étapes suivantes consistent à séparer le CO_2 et l'hydrogène puis à éliminer les dernières traces d'impuretés. Comme précédemment, ces étapes dépendent du mode de purification final de l'hydrogène [20].

I.3.2 Oxydation partielle

L'oxydation partielle consiste à transformer les hydrocarbures en gaz de synthèse par oxydation ménagée en présence d'oxygène. Cette réaction a lieu à haute température (1200 à 1500°C) et pression élevée (20 à 90 bar) et ne nécessite pas la présence d'un catalyseur.

Le procédé d'oxydation partielle de gaz naturel n'est généralement pas utilisé pour la production d'hydrogène : On lui préfère le plus souvent la technologie de vaporeformage décrite plus haut. En revanche, on peut se tourner vers l'oxydation partielle de gaz naturel pour des applications en chimie, quand on recherche un ratio H_2/CO légèrement inférieur à 2. La charge est essentiellement composée de méthane [20]. Les deux réactions de l'oxydation partielle du gaz naturel et leur bilan sont :

I.3.2.1 Première réaction d'oxydation partielle

La première réaction est donnée par:



Enthalpie de réaction à 298 K $\Delta H = -36 \text{ kJ mol}^{-1}$

Cette réaction est exothermique et donne selon les conditions du procédé, un rapport H_2 / CO compris entre 1.6 et 1.9.

I.3.2.2 Deuxième réaction d'oxydation partielle

La deuxième réaction est donnée par:

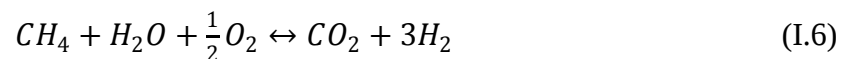


Enthalpie de réaction à 298 K $\Delta H = -41 \text{ kJ mol}^{-1}$

Cette réaction est également exothermique et presque complète.

I.3.2.3 Bilan de deux réactions d'oxydation partielle

Le bilan des deux réactions est donné par:



Enthalpie de réaction à 298 K $\Delta H = -77 \text{ kJ mol}^{-1}$

Le rendement massique maximal en hydrogène par rapport au méthane est de 37,5 %, donc plus faible que celui obtenu avec le vaporeformage qui atteint 50 %.

I.3.3 Gazéification de charbon

La gazéification est en fait une oxydation partielle de composés solides (biomasse, charbon, ...). Globalement, les principales étapes de gazéification du charbon sont similaires au procédé

d'oxydation partielle des résidus de pétrole. La première étape consiste à gazéifier le charbon en présence d'eau et d'oxygène afin de produire un mélange gazeux contenant CO et H₂. La désulfuration du gaz produit peut aussi se faire avant ou après la conversion du CO. La purification de l'hydrogène (méthanation ou PSA) est généralement réalisée avec séparation préalable du CO₂.

De nombreuses réactions peuvent avoir lieu dans le gazéifieur. Les principales sont données dans le tableau I.2.

Tableau I.2: Réactions au sein du gazéifieur [21].

Réactions hétérogènes	Réactions homogènes
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	$CO + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2$
$C + 1/2 O_2 \rightarrow CO$	$H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$
$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$
$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$
$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$	

Etant donné les réactions hétérogènes en jeu, un choix judicieux des gazéifieurs est très important pour le bon déroulement du procédé. Les gazéifieurs sont donc des réacteurs solide-gaz dont le choix dépend notamment beaucoup de la qualité du charbon utilisé. Il existe trois principaux types de gazéifieurs qui varient selon leurs conditions opératoires (température, pression), le mode de contact entre l'oxydant et le charbon, le mode d'introduction des réactifs et le mode d'extraction des cendres:

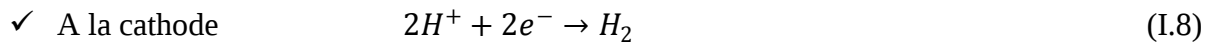
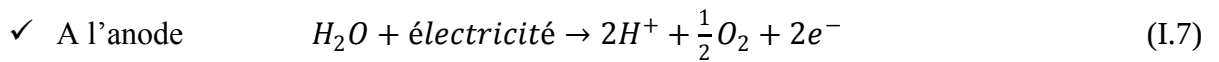
- ✓ Le gazéifieur à lit fixe : les gaz circulent à travers un lit fixe de particules de charbon. La température est de 800-1000°C et la pression de 10 à 100bars.
- ✓ Le gazéifieur à lit fluidisé : les particules de charbon sont en suspension dans un courant gazeux. La température est de 800-1000°C et la pression de 10 à 25bars.
- ✓ Le gazéifieur à flux forcé : les particules de charbon et les gaz s'écoulent à co-courant à grande vitesse. La température est de 1500-1900°C et la pression de 25 à 40bars.

Actuellement, les réacteurs à flux forcé sont les plus utilisés. Le coût de la production d'hydrogène par gazéification est équivalent à celui de l'oxydation partielle des résidus du pétrole mais les émissions de CO₂ sont encore plus élevée et sont de l'ordre de 19 tonnes de CO₂ par tonne d'hydrogène produit.

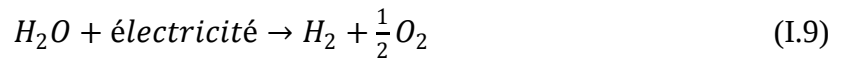
1.3.4 Electrolyse

L'électrolyse de l'eau ne représente actuellement que quelques pour-cent de la totalité de l'hydrogène produit. Néanmoins, comme elle est un mode de production a priori propre qui

fournit de l'hydrogène de pureté élevée, elle est de ce fait du plus haut intérêt pour des applications telles que les piles à combustible. Actuellement, des électrolyseurs de petite capacité, typiquement de 1 à 100 kW, sont développés, parallèlement à l'électrolyse industrielle à forte puissance (unités pouvant aller jusqu'à plusieurs mégawatts) utilisée en secours d'autres moyens de production d'hydrogène ou encore pour stocker les excédents d'électricité (barrage de l'usine d'Assouan en Égypte). L'électrolyse de l'eau est un procédé électrochimique permettant, grâce à de l'énergie électrique, de décomposer de l'eau en hydrogène et oxygène, selon les deux réactions chimiques ayant lieu séparément à l'anode et à la cathode:



La réaction globale d'électrolyse est donc:



L'enthalpie de la réaction est $\Delta H = 285 \text{ kJ mol}^{-1}$ avec un rendement de 70 à 85 %. Les électrodes sont séparées par un électrolyte conducteur d'ions qui permet des transferts ioniques entre les électrodes. Au cours de ce procédé, l'énergie électrique apportée au système est transformée en énergie chimique sous forme d'hydrogène. L'utilisation de sources d'énergie renouvelables et propres, telles que l'hydroélectricité, l'énergie éolienne et l'énergie solaire, comme source d'électricité, présente des avantages sur le plan environnemental.

I.3.5 Photosynthèse

Certaines algues vertes unicellulaires ou cyanobactéries, peuvent générer de l'hydrogène à partir de l'énergie solaire en utilisant l'eau comme donneur d'électrons et de protons et ce, sans le dégagement parallèle de gaz à effet de serre (CO₂).

I.4 Stockage d'hydrogène

Le stockage d'hydrogène est certainement un verrou technique et scientifique pour le développement de la technologie de l'hydrogène [22]. L'hydrogène est un gaz extrêmement léger qui occupe un volume important dans les conditions de pression standard, c'est à dire à la pression atmosphérique. Pour le stocker et le transporter efficacement, il faut fortement réduire ce volume. Le dihydrogène ne peut jouer son rôle de vecteur d'énergie que si l'on peut le stocker

efficacement, pour un coût limité et dans des conditions de sécurité acceptables. Le risque de fuite de dihydrogène doit être pris en considération, compte tenu du caractère inflammable et explosif de ce gaz dans certaines conditions. Or, en raison de la petite taille de sa molécule, il est capable de traverser de nombreux matériaux, y compris certains métaux. De plus, il en fragilise certains en les rendant cassants. Différents modes de stockage doivent être envisagés selon l'utilisation qui en sera faite : industrielle, domestique, mobile ou nomade. L'hydrogène peut être stocké sous forme liquide à basse température, gazeuse sous pression ou solide.

I.4.1 Stockage sous forme liquide à basse pression

C'est le moins coûteux et le plus abouti des procédés (par kWh) pour stocker de grosses quantités de dihydrogène. Les réservoirs actuels conditionnent le dihydrogène à - 253 °C sous 10 bars. Pour les applications transport, des réservoirs ont été mis au point, permettant le stockage de 12 kg de H₂ pour les petits réservoirs des voitures (l'hydrogène liquide possède une masse volumique de 70,973 kg/m³). Cette solution, encore réservée aux lanceurs spatiaux pourrait à l'avenir concerner des véhicules terrestres. Le principal inconvénient de ce procédé est l'impossibilité d'éviter les fuites: même très bien isolés, les réservoirs absorbent de la chaleur qui vaporise lentement le liquide. Il faut alors laisser s'échapper le gaz obtenu pour éviter que la pression n'augmente trop. Néanmoins, aux difficultés techniques s'ajoutent le coût des réservoirs cryogéniques aptes à contenir l'hydrogène liquide pendant des longues périodes de temps, ainsi que le coût de l'énergie consommée pour réaliser la liquéfaction. Le stockage en milieu confiné, comme dans les parkings, est ainsi rendu problématique.

I.4.2 Stockage gazeux sous basse pression

Lorsqu'il n'est pas nécessaire de réduire le volume de stockage (comme dans une maison disposant d'un vaste sous-sol), on peut envisager celui-ci sous forme gazeuse à une pression relativement basse (75 bars). Dans ce cas, la réserve de dihydrogène est régulièrement reconstituée par un dispositif de production in situ (électrolyse) alimenté par une source d'énergie renouvelable. Ce moyen de stockage est peu coûteux et parfaitement maîtrisé.

I.4.3 Stockage gazeux sous haute pression

Afin d'atteindre une densité d'énergie satisfaisante tout en évitant les inconvénients liés aux très basses températures nécessaires au stockage à l'état liquide, on cherche à développer le stockage à l'état gazeux sous haute pression (700 bars). A cette pression l'hydrogène possède une masse volumique de 42 kg/m³, soit un gain d'un facteur 500 environ par rapport à sa densité à pression et température ambiantes. A ce niveau de compression, 4,6 litres de dihydrogène comprimé sont encore nécessaires pour produire autant d'énergie qu'avec 1 litre d'essence). La recherche

actuelle porte sur des réservoirs qui allient l'imperméabilité aux molécules de dihydrogène à la résistance aux hautes pressions et aux chocs. La partie interne du réservoir (le liner), assurant le confinement du dihydrogène, est réalisée en polymère selon un procédé innovant de synthèse et transformation simultanées. La coque composite externe assure quant à elle la résistance et la protection mécaniques. Elle est constituée par enroulement filamentaire et utilise des matériaux issus de l'aéronautique comme les fibres de carbone haute résistance.

I.4.4 Stockage solide

Le stockage de l'hydrogène sous forme solide dans des conditions de température et de pression proches des conditions normales nécessite de l'associer à un autre élément chimique. Ce type de stockage est une piste de recherche prometteuse. Certains matériaux ont en effet pour propriété d'absorber (fixer en profondeur) ou d'adsorber (fixer en surface) l'hydrogène de façon réversible, par changement des conditions de température ou de pression. Il s'agit de métaux appelés hydrures et, potentiellement, de nanostructures, telles que les nanotubes de carbone.

Les nombreux avantages du stockage d'hydrogène solide sont:

- Réduction drastique des risques par rapport à des solutions haute pression ou cryogénique
- Un système complètement réversible (stockage/déstockage)
- Sans effet mémoire, déchargeable à 100 % où puissance et énergie sont découplées
- Souple d'utilisation (absorbe les variations de production d'hydrogène de l'électrolyseur, idéal lorsqu'il s'agit de stockage d'énergie renouvelable intermittente) et réactif
- 10 ans de fonctionnement sans maintenance lourde à raison d'un cycle (stockage/destockage) par jour, sans dégradation au fil du temps
- Stockage ou déstockage "flottant", à la demande du réseau, véritable éponge à hydrogène, ce que ne peuvent pas fournir des solutions sous pression ou liquide
- Un système "plug and play"
- Stockage sous forme atomique (H) et non plus moléculaire (H₂) comme les cas précédents.

I.4.4.1 Adsorption

L'adsorption consiste en l'«immobilisation» d'un composé sur la surface d'un autre. Cette adsorption augmente avec la pression du gaz et est d'autant plus importante que la température est plus basse, étant purement physique, l'adsorption est réversible. L'hydrogène peut se fixer sur la plupart des surfaces solides mais quasiment seule l'adsorption sur des surfaces de carbone est envisagée pour le stockage, qui n'en est encore qu'aux premières phases de recherche. Il nécessite des matériaux avec de grandes surfaces spécifiques, du ressort des nanotechnologies. L'utilisation de nanotubes de carbone (Figure I.2) est envisagée mais ils n'adsorbent l'hydrogène

qu'à très basse température (-196 °C). Les résultats actuels sont encore trop parcellaires pour pouvoir présager de l'avenir de cette solution.

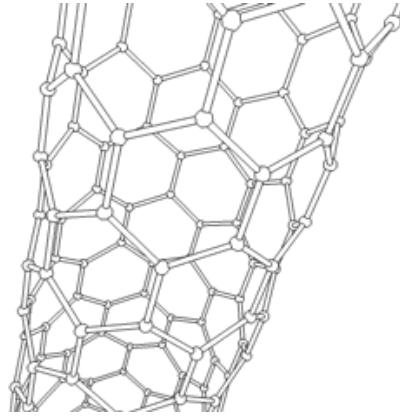


Figure I.2: Représentation d'un nanotube de carbone.

I.4.4.2 Absorption

L'absorption est fondée sur la formation d'hydrures métalliques solides. L'hydrogène moléculaire s'absorbe en effet dans une large variété de métaux et d'alliages métalliques. Cette absorption résulte de la combinaison chimique réversible de l'hydrogène avec les atomes composant ces matériaux, liaison dite métallique. Les composés ainsi formés sont appelés hydrures métalliques (Figure I.3).

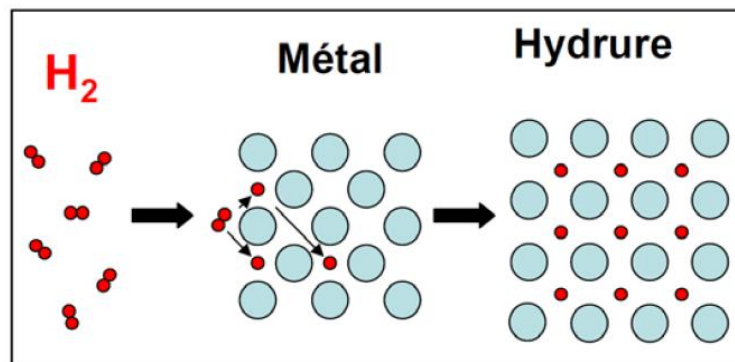


Figure I.3: Hydrure métallique.

I.5 Hydrures

Un hydrure est un composé chimique de l'hydrogène avec d'autres éléments. 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, où

l'hydrogène est l'élément électronégatif. Leibowitz et Gibbs [23, 24] ont classé les hydrures en trois grandes familles selon les liaisons formées (Figure I.4). Ces hydrures sont:

- ✓ Les hydrures ioniques où la différence d'électronégativité est très importante. Les hydrures des éléments alcalins ou alcalino-terreux forment cette famille
- ✓ Les hydrures métalliques pour les éléments des groupes de trois à dix, ainsi que pour les lanthanides et les actinides.
- ✓ Les hydrures covalents pour les éléments des groupes de onze à quatorze pour lesquels la différence d'électronégativité est faible.

Ioniques		Métalliques								Covalents			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
H 2,1													
Li 0,98	Be 1,57											B 2,04 BH ₃	C 2,55
Na 0,93	Mg 1,31											Al 1,61 (AlH ₃) _n	Si 1,9 SiH ₄
K 0,82	Ca 1	Sc 1,36	Ti 1,54	V 1,63	Cr 1,66	Mn 1,55	Fe 1,83	Co 1,88	Ni 1,91	Cu 1,9	Zn 1,65 (ZnH ₂) _n	Ga 1,81 (GaH ₃) _n	Ge 2,01 GeH ₄
Rb 0,82	Sr 0,95	Y 1,22	Zr 1,33	Nb 1,6	Mo 2,16	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,28	Pd 2,2	Ag 1,93	Cd 1,69 (CdH ₂) _n	In 1,78 (InH ₃) _n	Sn 1,96 SnH ₄
Cs 0,79	Ba 0,89	La 1,1	Hf 1,3	Ta 1,5	W 2,36	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,28	Au 2,54	Hg 2 (HgH ₂) _n	Tl 2,04 (TlH ₃) _n	Pb 2,33 PbH ₄
		Ac 1,1 AcH ₃											
Ce 1,12	Pr 1,13	Nd 1,14	Pm 1,13	Sm 1,17	Eu 1,2	Gd 1,2	Tb 1,1	Dy 1,22	Ho 1,23	Er 1,24	Tm 1,25	Yb 1,1	Lu 1,27
Th 1,3	Pa 1,5	U 1,38	Np 1,36	Pu 1,28	Am 1,3								
ThH ₃	PaH ₃	UH ₃	NpH ₃	PuH ₃	AmH ₃								

Figure I.4: Classification périodique des éléments donnant leur électronégativité (échelle de Pauling) et les différents hydrures formés.

I.5.1 Hydrures Métalliques réversibles

Les hydrures sont les composés comportant de l'hydrogène, avec une polarisation négative relativement à l'élément du composé auquel il est lié. Quelques métaux (purs ou en alliages) absorbent de l'hydrogène en leur sein. Le composé métallique (ex: magnésium agit un peu comme une éponge à hydrogène). Dans les hydrures métalliques l'hydrogène est stocké sous forme atomique (H) et non plus moléculaire (H₂) comme dans le cas précédent des réservoirs (stockage liquide et gazeux de H₂). L'absorption d'hydrogène (aussi appelée hydruration) peut

être effectuée par l'intermédiaire du gaz dihydrogène (H_2) dissocié en deux atomes d'hydrogène (H) à une température et pression données et caractéristiques du matériau absorbant.

La formation de l'hydruure est décrite globalement par la relation suivante:



Cette réaction est exothermique. Q représente la quantité de chaleur dégagée lors de l'absorption d'hydrogène.

L'absorption d'hydrogène peut aussi être effectuée à température et pression ambiante par voie électrochimique et plus précisément par électrolyse de l'eau.

La capacité de stockage des hydrures métalliques peut être importante; ainsi, l'alliage Mg_2FeH_6 «stocke» 150 kg d'hydrogène par mètre cube. Un réservoir de 26 litres serait alors suffisant pour le 4 kg d'hydrogène. Néanmoins la densité volumique ne suffit pas, il faut encore que l'hydruure soit facilement réversible (a priori par chauffage ou réduction de la pression). En effet, pour être utilisé dans des applications mobiles, les hydrures métalliques considérés doivent avoir des températures et des pressions d'équilibre compatibles avec les dites applications (entre 1 et 10 bar pour la pression, entre 0 °C et 100 °C pour la température).

1.5.2 Hydrures intermétalliques

Les éléments métalliques du tableau périodique peuvent être séparés en deux sous groupes selon leur affinité avec l'hydrogène : ceux dits de type A (métaux du début de période de transition ou terre rare) et ceux de type B (métaux de fin de période de transition) (Figure I.5). Les éléments de type A présentent une forte affinité pour l'hydrogène. Ils forment des hydrures thermodynamique stable (YH_2 , LaH_2 , TiH_2 , ZrH_2 ...) et leur décomposition ne peut s'effectuer qu'à haute température. Les éléments de type B présentent au contraire une faible affinité pour l'hydrogène. Ils forment des hydrures instable (hydrures de Fe, Co, Ni...) et ne se forment qu'à haute pression d'hydrogène. L'association d'éléments de type A avec des éléments de type B permet la formation d'hydrures de stabilité intermédiaire. En 1958, Libowitz fut le premier à mettre en évidence ce comportement en mesurant les propriétés d'hydrogénation du composé $ZrNi$ [26].

1.5.3 Hydrures complexes

Des métaux alcalins associés à un élément du groupe 13 (p.ex. bore ou aluminium) et d'hydrogène peuvent former des structures polyatomiques que l'on nomme «complexes». Les hydrures complexes les plus intéressants pour stocker l'hydrogène sont les tétrahydroborates $M(BH_4)$ et les tétrahydroaluminates ou alanates $M(AlH_4)$.

La	Ce	Pr	Nd		Sm		Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	Th	Pa	U	Np	Pu	Am								

Figure I.5: Tableau périodique déterminant les éléments de type A (en rouge) et les éléments de type B (en noire).

Pour avoir un rapport massique entre l'hydrogène stocké et la masse totale du composé «stockant» le plus élevé possible, M représente souvent le lithium ou le sodium (LiBH_4 , NaBH_4 , LiAlH_4 , NaAlH_4). A ce jour, le composé LiBH_4 possède la plus grande densité massique d'hydrogène (18 %). La cinétique de stockage est longtemps restée assez défavorable (pour les conditions de température notamment), mais une forme plus instable de ce composé a été trouvée en 2007, qui nécessite cependant une pression extrême pour être synthétisée (200 000 atmosphères) [27]. Dans ces hydrures complexes, l'hydrogène occupe les sommets d'un tétraèdre dont le centre est occupé par un atome d'aluminium ou de bore. Ces tétraèdres portent une charge négative qui est compensée par la charge positive des cations Li^+ ou Na^+ [25].

I.6 Pile à combustible

Une pile à combustible est un dispositif électrochimique qui convertit l'énergie chimique d'une réaction directement en énergie électrique tout en dégageant de la chaleur. Lorsqu'en 1802 Sir Henry David énonce le principe de l'électrolyse inverse, il met en évidence la possibilité de produire de l'électricité et de la chaleur à partir de la réaction chimique entre l'oxygène et l'hydrogène. Partant de ce procédé Sir William Grove expérimenta en 1839 la première pile à combustible produisant de l'électricité, de la chaleur et un produit de réaction, l'eau [28]. Depuis cette découverte, différents types de piles à combustible ont été inventés fonctionnant à des températures pouvant aller de quelques dizaine de degrés Celsius à plus de 1000 °C, selon l'électrolyte utilisé. Une pile à combustible est constituée d'un empilement d'éléments anode-électrolyte-cathode reliés par l'intermédiaire d'inter connecteurs (ou plaques bipolaires) formant ainsi une «stack» (ou module) comme illustré à la figure I.6 [29].

L'hydrogène est oxydé à l'anode et les protons sont transportés à travers l'électrolyte vers la cathode selon la réaction [29]:



A la cathode, l'oxygène est réduit selon la réaction:



Les électrons circulent par le circuit externe durant ces réactions. Une fois arrivés à la cathode, les protons se recombinaient avec les ions oxygène pour former de l'eau selon la réaction [29]:



Par conséquent, le produit de cette réaction est l'eau qui est produite à la cathode. L'eau peut être produite à l'anode si un électrolyte conducteur d'anions est utilisé à la place, ce qui est le cas dans les piles à haute température

Le principe de la pile à combustible est donc inverse à celui de l'électrolyse de l'eau. La tension thermodynamique d'une telle cellule électrochimique est de 1.23 V. Toutefois, en pratique, la pile présente une différence de potentiel de l'ordre de 0.6 V pour des densités de courant de 0.6 à 0.8 A/cm². Le rendement d'une telle cellule est donc d'environ 50%, l'énergie dissipée l'étant bien évidemment sous forme de chaleur [29].

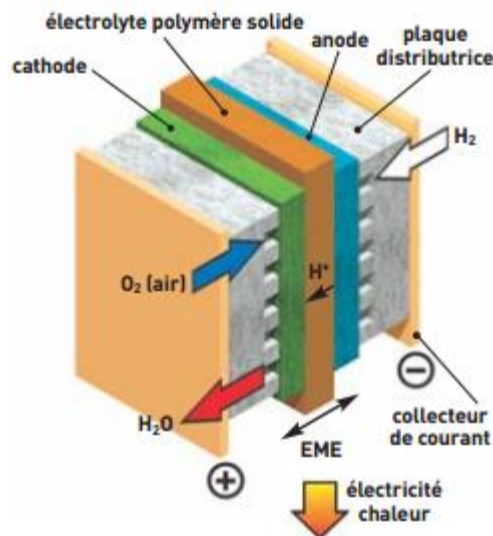


Figure I.6: Composition d'une cellule élémentaire d'une pile à combustible.

Chapitre II : Méthodes de calcul

II.1 Introduction

Les méthodes de calcul *ab-initio* cherchent à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans utiliser de variables ajustables. L'étude à l'échelle atomique des propriétés structurales, physico-chimiques d'un cristal périodique est un sujet traditionnel de la physique de l'état solide. Plusieurs méthodes théoriques dans les méthodes *ab-initio* sont proposées pour interpréter les mesures expérimentales, prédire de nouveaux effets et concevoir de nouveaux matériaux. Parmi les méthodes *ab-initio*, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique.

II.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory, DFT) est utilisée comme un outil mathématique pour la résolution des problèmes quantiques à plusieurs corps, du type de ceux rencontrés dans les études des systèmes polyélectroniques corrélés, en général, et des solides cristallins, en particulier [30-32]. Le formalisme de la DFT est une théorie développée sur la base des deux théorèmes de Hohenberg-Kohn et allant au-delà de la HFA (approximation de Hartree Fock), à travers une prise en compte des effets de corrélation dans ses études des propriétés physiques de l'état fondamental des systèmes polyélectroniques corrélés. Les corrections ainsi introduites en termes de contributions d'échange-corrélation (XC) ont révélé une meilleure précision de calculs des énergies des systèmes polyélectroniques.

Les corps qui se trouvent dans la structure cristalline sont des atomes (électrons et noyaux). L'hamiltonien du système composé des électrons et des noyaux est écrit sous la forme:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{U}_{e-e} + \hat{U}_{e-n} + \hat{U}_{n-n} \quad (\text{II.1})$$

Dans cette Eq. (II.1), le premier terme désignant l'opérateur énergie cinétique des électrons, le second celui des noyaux et les trois derniers représentant les interactions respectives (électron-électron), (électron-noyau) et (noyau-noyau). La première approximation pour simplifier ce type d'hamiltonien est l'approximation de Born-Oppenheimer (premier niveau d'approximation).

II.2.1 Approximation de Born Oppenheimer

La masse des électrons du système (plus légers, donc de plus grande mobilité) et celle des noyaux (relativement plus lourds donc de mobilité plus réduite). Autrement dit, cette approximation est basée sur l'idée considérant les noyaux comme animés de mouvements suffisamment lents, relativement à ceux des électrons, de manière à les négliger sans grande

erreur [33]. Cette approximation est ainsi appliquée de manière à ramener le problème à plusieurs corps (électrons et noyaux) de départ en un problème à électrons seuls (polyélectroniques) à travers une dissociation de l'effet des noyaux exprimée sous la forme d'une interaction externe, de celui du nuage électronique. En conséquence, avec un second terme nul et un dernier constant, l'équation (II.1) est réécrite sous une forme plus réduite avec comme seuls termes ceux de l'énergie cinétique électronique et de l'interaction (électron-électron) et de l'interaction externe (électron-noyaux). Donc l'hamiltonien s'écrit sous la forme réduite suivante:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{U}_{e-e} + \hat{U}_{ext} \quad (\text{II.2})$$

L'équation de Schrödinger de ce hamiltonien étant difficile à résoudre pour calculer les énergies propres et les fonctions propres, on utilise pour cela les théorèmes de Hohenberg et Kohn datant de 1964 [34] (deuxième niveau d'approximation).

Dans ces théorèmes, l'énergie totale d'un système à N électrons en interaction dans son état fondamental est uniquement une fonctionnelle de la densité électronique ρ .

II.2.2 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

II.2.2.1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Le premier théorème de P. Hohenberg et W. Kohn démontre qu'il y a une correspondance un à un (biunivoque) entre la densité électronique $\rho(\vec{r})$ à l'état fondamental (ground state) du système polyélectronique et le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$. Une conséquence immédiate est que la valeur attendue de toute observable $\hat{O}$ à l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique exacte à l'état fondamental [35]:

$$\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[\rho] \quad (\text{II.3})$$

II.2.2.2 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Le deuxième théorème de P. Hohenberg et W. Kohn est l'application du premier théorème sur l'hamiltonien. En conséquence, la fonctionnelle de l'énergie totale à l'état fondamental s'écrit sous la forme [35]:

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = E_{tot}[\rho] = \langle \psi | \hat{T}_e + \hat{U}_{e-e} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{U}_{ext} | \psi \rangle = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.4})$$

La fonctionnelle de Hohenberg-Kohn $F_{HK}[\rho] = T_e[\rho] + U_{e-e}[\rho]$ est universelle pour un système polyélectronique (ne dépend pas des noyaux). La fonctionnelle de l'énergie totale $E_{tot}[\rho]$ atteint sa valeur minimale à l'état fondamental pour la densité à l'état fondamental correspondant à V_{ext} .

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn ne fournissent pas une expression bien définie de la fonctionnelle de $E_{tot}[\rho]$. Les difficultés rencontrées sont dues à ce que les électrons sont en interaction mutuelle et en déplacement, donc il faut ramener ce problème à un problème d'électrons sans interaction pour déterminer la densité électronique à l'état fondamental. Le troisième niveau d'approximation nécessaire pour déterminer la densité électronique à l'état fondamental est les équations de Kohn-Sham où les électrons sont sans interaction.

II.2.3 Equations de Kohn-Sham

Les équations de Kohn et Sham, publiées en 1965 [36], sont une méthode pratique pour obtenir la densité électronique à l'état fondamental. Pour déterminer cette densité, Kohn et Sham considèrent que la densité exacte du système polyélectronique réel à l'état fondamental (électrons en interaction mutuelle et en déplacement) est égale à celle du système hypothétique (S) sans-interaction, d'où l'importance de la connaissance de la densité de charge pour la détermination du reste des grandeurs énergétiques (potentiels et énergies) du système.

Laissez-nous d'abord réécrire la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn sous la forme suivante:

$$F_{HK}[\rho] = T_e[\rho] + U_{e-e}[\rho] \quad (II.5)$$

II.2.3.1 Energie de corrélation (E_c)

L'énergie de corrélation (E_c) est définie comme la partie de l'énergie totale qui est présente dans la solution exacte (E_e), mais absente dans la solution de Hartree-Fock (E_{HF}). Les fonctionnelles d'énergies totales $E_e[\rho]$ et $E_{HF}[\rho]$ correspondant aux hamiltoniens exact et Hartree-Fock sont respectivement:

$$E_e[\rho] = T + U \quad (II.6)$$

$$E_{HF}[\rho] = T_0 + U = T_0 + (U_H + E_x) \quad (II.7)$$

Le terme T est l'énergie cinétique exacte du système polyélectronique en interaction mutuelle, le terme U est le potentiel exact d'interaction électron-électron du système polyélectronique en déplacement et le terme T_0 est l'énergie cinétique du gaz électronique sans interaction.

U_H est la contribution de Hartree décrivant l'interaction entre un électron et le champ moyen créé par les autres électrons du système polyélectronique. L'effet d'écran, dû aux changements des positions des électrons nous conduit de dire que le potentiel de Hartree n'est pas un potentiel exact. Pour corriger ce potentiel il faut additionner un terme E_x , appelé l'énergie d'échange dû aux changements des positions des électrons. L'indice x vient du mot eXchange en anglais.

Par soustraction de l'équation (II.7) de l'équation (II.6), la fonctionnelle de l'énergie de corrélation est égale à la différence entre l'énergie cinétique des électrons en interaction et celle sans interaction formulée par cette équation :

$$E_c[\rho] = T - T_0 \quad (II.8)$$

II.2.3.2 Energie d'échange (Ex)

L'énergie d'échange est définie comme la partie de l'énergie totale qui est présente dans la solution de Hartree-Fock (E_{HF}), mais absente dans la solution de Hartree (E_H). La fonctionnelle de Hartree est définie par:

$$E_H[\rho] = T_0 + U_H \quad (II.9)$$

Donc, l'énergie d'échange peut être définie comme suit :

$$E_x[\rho] = U - U_H \quad (II.9)$$

On peut réécrire la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn sous la forme suivante:

$$\begin{aligned} F_{HK}[\rho] &= T + U + T_0 - T_0 = T_0 + U + (T - T_0) = T_0 + U + E_c + U_H - U_H \\ &= T_0 + U_H + E_c + (U - U_H) = T_0 + U_H + (E_c + E_x) = T_0 + U_H + E_{xc} \end{aligned} \quad (II.10)$$

où E_{xc} est la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation. La fonctionnelle de l'énergie totale du système polyélectronique est donc sous la forme suivante :

$$E_{\text{tot}}[\rho] = T_0[\rho] + U_H[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] + U_{\text{ext}}[\rho] \quad (\text{II.11})$$

A partir de cette équation on peut dire que le système est un système de gaz d'électrons sans interaction, subissant deux potentiels : un dû aux noyaux et l'autre dû à l'effet de corrélation et d'échange. L'hamiltonien de ce système est appelé hamiltonien Kohn-Sham $\hat{H}_{\text{KS}}$ et s'écrit sous la forme suivante :

$$\hat{H}_{\text{KS}} = \hat{T}_0 + \hat{U}_H + \hat{U}_{\text{xc}} + \hat{U}_{\text{ext}} \quad (\text{II.12})$$

$$\hat{H}_{\text{KS}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta U_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho} + \int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.13})$$

Le théorème de Kohn-Sham peut être formulé comme suit :

La densité électronique exacte à l'état fondamental $\rho(\vec{r})$ de système de N électrons s'écrit :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r})^* \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.14})$$

où les fonctions d'onde d'une particule $\phi_i(\vec{r})$ (i indique la particule) sont les N solutions ayant les moindres énergies de l'équation Kohn-Sham :

$$\hat{H}_{\text{KS}} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (\text{II.15})$$

Les opérateurs de Hartree U_H et d'échange-corrélation U_{xc} dépendent de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ qui à son tour dépend des fonctions $\phi_i(\vec{r})$ recherchées. C'est-à-dire que nous sommes en train de traiter un problème auto-cohérent (Self-consistent) : les solutions $\phi_i(\vec{r})$ déterminent l'équation originale (U_H et U_{xc} dans H_{KS}), et l'équation Kohn-Sham ne peut pas être écrite et résolue avant que sa solution ne soit connue. C'est-à-dire que nous avons besoin d'une procédure itérative pour échapper de ce paradoxe (Figure II.1). En commençant par une densité initiale ρ_0 , l'hamiltonien $H_{\text{KS}1}$ est construit. On peut donc calculer les valeurs propres ϵ_i et leurs fonctions $\phi_i(\vec{r})$ qui forment la densité de charge ρ_1 , et dans la plupart des cas elle est différente de ρ_0 . Ensuite la densité ρ_1 est utilisée pour construire le nouveau hamiltonien $H_{\text{KS}2}$ qui donne à son tour et de la même façon la densité ρ_1 et jusqu'à la convergence à ρ_f ($\rho_f = \rho_{f-1}$). Cette densité générée ρ_f est cohérente avec l'hamiltonien $H_{\text{KS}f}$.

Pour que les équations de Kohn-Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formulation de $E_{\text{xc}}[\rho]$ par des approximations.

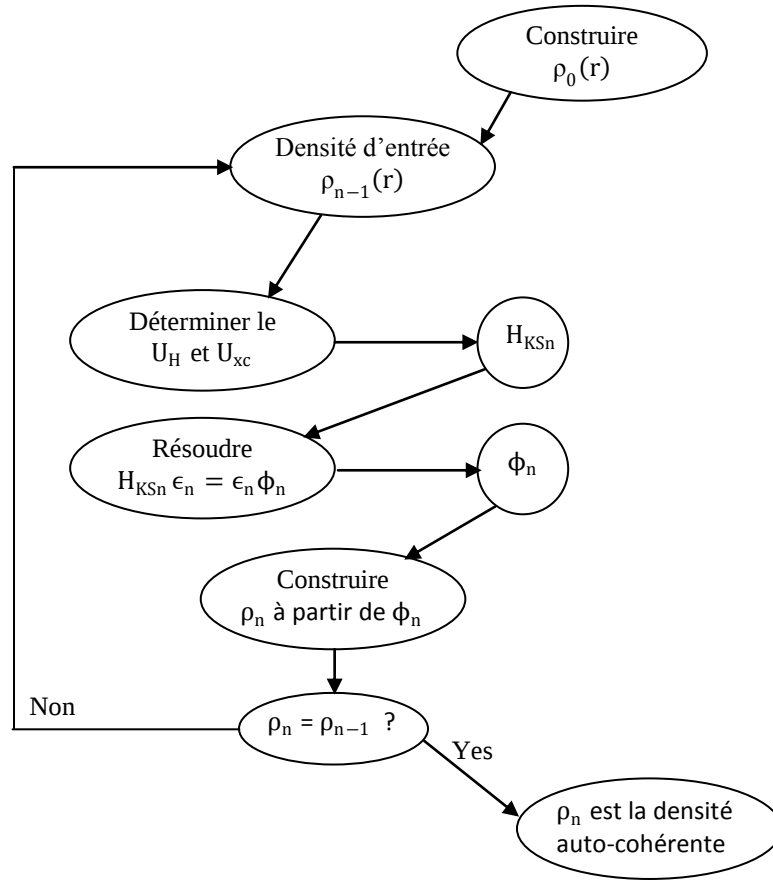


Figure II.1: Processus itératif auto-cohérent (self-consistent) de résolution des équations de Hartree-Fock ou de Kohn-Sham [35].

II.2.4 Fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation

L'expression de l'énergie d'échange et corrélation E_{xc} n'étant pas précisée, on utilise alors des approximations pour y remédier. Une approximation des plus utilisées est appelée l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation ou LDA), et est liée au traitement du système polyélectronique inhomogène comme étant localement homogène [37-39] à travers sa division en volumes élémentaires de densités locales uniformes (constantes), la contribution de chacun de ces volumes à l'énergie d'XC étant égale à celle d'un même volume occupé par un gaz d'électrons homogène. La fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation s'écrit comme suit:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (II.16)$$

La fonction $\epsilon_{xc}(\rho)$ est définie numériquement pour un gaz d'électrons homogène. L'énergie totale du système est déterminée par Monte Carlo quantique. La soustraction de l'énergie cinétique T_0

et l'énergie de Hartree U_H de l'énergie totale donne numériquement l'énergie d'échange-corrélation $\epsilon_{xc}(\rho)$ [35].

Pour prendre en considération l'influence des volumes élémentaire voisins sur la densité locale une autre approximation a été insérée pour améliorer le LDA (il y a un gradient sur la densité). Cette approximation est appelée l'approximation de gradient généralisée (Generalized Gradient Approximation GGA), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est une fonction de la densité électronique et de son gradient [35]:

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), \vec{\nabla} \rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (II.17)$$

Bien que la performance de la GGA soit un peu mieux que la LDA, il y a quelques inconvénients. Il existe une fonctionnelle unique de l'énergie d'échange-corrélation dans la LDA (à cause de la définition unique de $\epsilon_{xc}(\rho)$). Cependant, il y a une certaine liberté pour insérer le gradient de la densité, et donc plusieurs versions GGA existent. La LDA sous-estime les forces atomiques par contre la GGA les surestime.

II.2.5 Solution de l'équation Kohn-Sham

Que ce soit dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (équations Kohn-Sahm) ou l'approximation de Hartree Fock HFA, on aboutit à un ensemble infini d'équations à un électron du type suivant (m est un nombre entier qui compte les éléments de l'ensemble de base) [35]:

$$\underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_m^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + U_\alpha + U_{ext} \right)}_{\hat{H}_{sp}} \phi_m(\vec{r}) = \epsilon_m \phi_m(\vec{r}) \quad (II.18)$$

où le $\hat{H}_{sp}$ est l'hamiltonien d'une seule particule (single-particle). U_α correspond à l'opérateur d'échange et l'opérateur d'échange-corrélation dans la HFA et la DFT, respectivement. Les fonctions ϕ_m sont des orbitales (états) d'une seule particule. Résoudre ces équations s'agit de trouver les coefficients nécessaires C_p^m pour décrire ϕ_m dans une base donnée ϕ_p^b :

$$\phi_m = \sum_{p=1}^P C_p^m \phi_p^b \quad (II.19)$$

La fonction d'onde ϕ_m a une dimension infinie dans l'espace, donc la valeur de P est donc infinie. Pratiquement, la base infinie étant indésirable, il faut pour cela limiter la base malgré que

ça influe sur la description exacte des fonctions d'onde ϕ_m . La diagonalisation de $\hat{H}_{sp}$ conduit à P valeur propres et à P fonctions propres (chaque fonction est décrite par un ensemble de coefficients) dans une base donnée. La substitution de l'équation (II.19) dans l'équation (II.18) et la multiplication à gauche par $\langle \phi_i^b |$ ($i = 1, \dots, P$) conduisent à [35]:

$$\begin{bmatrix} \dots & \langle \phi_i^b | \hat{H}_{sp} | \phi_j^b \rangle - \epsilon_m \langle \phi_i^b | \phi_j^b \rangle & \dots \\ \vdots & & \vdots \\ \dots & & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1^m \\ \vdots \\ C_1^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_1^m \\ \vdots \\ C_1^m \end{bmatrix} \quad (II.20)$$

Nous reconnaissons les éléments de matrice de l'hamiltonien d'une seule particule dans les fonctions de base, et les éléments de matrice de recouvrement (chevauchement) S_{ij} . La matrice de recouvrement est la matrice unitaire si l'ensemble de base est orthonormé.

Nous allons voir que l'étiquette m représente les nombre quantiques ($n, \vec{k}$).

Quel est la base appropriée ? si les fonctions de base sont similaires à la fonction d'onde d'une seule particule ϕ_m , il faut donc seulement quelques-unes d'entre eux (elles) pour décrire la fonction d'onde avec précision. En conséquence, le P (dimension de la fonction d'onde) et la taille de la matrice sont de petite taille. Ce type de base est appelé **efficace**. Néanmoins, cette base ne peut jamais être générale puisqu'elle suppose que vous connaissez la solution de votre problème presque avant de commencer à le résoudre. Dans certains problèmes spécifiques, cette base efficace sera vite de donner la solution mais dans la majorité des cas elle sera mal de décrire les fonctions propres [35].

Dans le cas général, l'augmentation à la dimension de la fonction d'onde c'est-à-dire P nous conduit à un calcul trop puissant, et la diminution de P à des fonctions propres non précises. Ces approximations sont liées à la base de la fonction d'onde, et la base dans ce cas appelé **polarisée**. L'état d'art de la matière condensée est concentré de trouver une base **efficace** et **non polarisée**. Parmi les bases efficaces et non polarisées, nous citons : les ondes planes et les ondes planes augmentées [35].

II.3 Méthode du pseudopotentiel

L'utilisation de la base des ondes planes permet une introduction de la méthode du pseudopotentiel. La fonction d'onde d'une seule particule est développée dans la base des ondes planes comme suit [35]:

$$\phi_m = \sum_{p=1}^P C_p^m \phi_p^b = \psi_{\vec{k}}^n = \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{K}) \cdot \vec{r}} \quad (II.21)$$

La base des ondes planes est donc :

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}} = |\vec{K}\rangle = e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} \quad (\text{II.22})$$

Nous signalons que la base des ondes planes dépend de $\vec{k}$ c'est-à-dire tous les vecteurs propres $\psi_{\vec{k}}^n$, ayant le même $\vec{k}$ et différents n , sont développés dans cette base avec une valeur de $\vec{k}$ particulière. En effet, le changement de $\vec{k}$ conduit à une nouvelle base d'ondes planes. Dans la pratique il faut limiter la dimension de cette base par $K \leq K_{\max}$ qui correspond à une sphère de rayon $K_{\max}$ dans l'espace réciproque. Tous les vecteurs de réseau réciproque à l'intérieur de cette sphère sont pris en considération dans la base. L'énergie cinétique appelée *cut-off energy* des électrons libres correspondant à $K_{\max}$ s'écrit [35]:

$$E_{\text{cut}} = \frac{\hbar^2 K_{\max}^2}{2m_e} \quad (\text{II.23})$$

La diagonalisation de l'hamiltonien de Kohn-Sham conduit à la recherche de P valeurs propres pour chaque valeur $\vec{k}$ (point $\vec{k}$). Ces P valeurs propres donnent P vecteurs propres (base principale) de même valeur $\vec{k}$ mais de différents index de bande. Ce procédé doit être répété sur tous les points $\vec{k}$ nécessaires dans la première zone de Brillouin.

Jusqu'à maintenant nous n'avons pas discuté de l'efficacité de la base des ondes planes (nous avons besoin d'un grand ou d'un petit nombre d'ondes planes). Le nombre des ondes planes est déterminé par les échelles de longueur les plus petites qui sont décrites dans l'espace réel. La partie radiale de la fonction d'onde de Ca est présentée dans la figure II.2. A côté du noyau, la fonction d'onde montre une large pente entre 0 et 0.1 Å. Les ondes planes avec une période plus petite que cette distance (0.01 Å ou $10^{-12}m$) sont nécessaires. Ceci donne une valeur de $K_{\max} = \frac{2\pi}{(10^{-12}m)} = 6.3 \cdot 10^{12}m^{-1}$. La sphère de rayon $K_{\max}$ ayant le volume de $10^{39}m^{-3}$ est divisé par le volume de la première zone de Brillouin $|\vec{a}^* \cdot (\vec{b}^* \times \vec{c}^*)|$ environ $9.2 \cdot 10^{30}m^{-3}$ pour un cube de 3 Å de côté. La première zone de Brillouin contient seulement à $1\vec{K}$, donc le nombre des ondes planes nécessaires est de 10^8 ondes planes. Ce nombre élevé demande un calcul trop puissant. En conséquence, la base des ondes planes ne doit pas être utilisée dans ce cas. La partie de la fonction d'onde qui présente la plupart d'oscillation est la queue vers la région intérieure proche du noyau (états ou électrons de cœur). Cette région est protégée par une région extérieure dans

laquelle les réactions chimiques se produisent. Le comportement des électrons dans cette région extérieure ne diffère pas de celui des électrons libres (états ou électrons de valence). On peut donc remplacer le potentiel dans la région intérieure de l'atome (états de cœur) par un potentiel appelé **pseudopotentiel**. Le nombre des ondes planes dans ce cas est petit et traite seulement la région extérieure (états ou électrons de valence) [35].

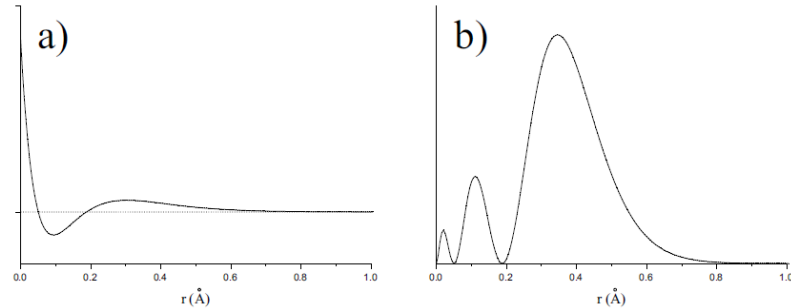


Figure II.2: a) Partie radiale de la fonction d'onde et b) Distribution de probabilité radiale d'électrons 3s de Ca [35].

La pseudofonction d'onde $\phi^{\text{ps}}(r)$ et la fonction d'onde réelle (fonction d'onde de tous les électrons) doivent générer la même densité de charge au niveau du cœur, ceci résulte de la conservation de la norme [40]:

$$\int_0^{r_c} dr r^2 \phi^{\text{ps}*}(r) \phi^{\text{ps}}(r) = \int_0^{r_c} dr r^2 \phi^*(r) \phi(r) \quad (\text{II.24})$$

Le pseudopotentiel est réalisé par la condition de transférabilité, c'est à dire qu'il peut être utilisé avec succès dans n'importe quel autre environnement chimique (volume, surface, etc....) [41].

En 1928, Bachelt, Hamman, et Slater (BHS) ont établi tous les pseudopotentiels de tous les éléments du tableau périodique [40].

II.4 Méthode des ondes planes augmentées APW (Augmented Plane Waves)

Bien que la méthode pseudopotentiel soit extrêmement utile, elle ne répond pas aux informations dans la région intérieure proche des noyaux comme : les champs de la structure fine ou les excitations aux niveaux du cœur. Ceci nous oblige à la recherche sur une base très efficace et différente de celle des ondes planes. Cette base non polarisée est appelée la base des ondes plane augmentée (APW). Slater a développé en 1937 la méthode APW [40], où dans le solide, à proximité du noyau, les électrons se comportent comme s'ils étaient dans un atome libre, et ils sont décrits par des orbitales atomiques, alors que dans les

régions éloignées du noyau, les électrons sont plus ou moins libres de sorte qu'on convienne de les décrire par des ondes planes. Ainsi, on divise l'espace en deux régions distinctes: une sphère S_α de rayon R_α centrée sur le noyau de chaque atome, communément appelée 'sphère muffin-tin', et l'espace restant à l'extérieur de ces sphères appelé la région interstitielle (Figure II.3). Les électrons appartenant à la première zone sont traités en utilisant la combinaison d'orbitales de fonctions d'ondes harmoniques sphériques, ceux de la deuxième zone sont décrits par une base d'ondes planes [35]:

$$\phi_{\vec{K}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{\ell, m} A_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_{\ell}^{\alpha}(r', E) Y_m^{\ell}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.25})$$

V est le volume de la cellule unitaire. On note que la base APW est dépendante de $\vec{k}$ comme la base des ondes planes. La position à l'intérieur de chaque sphère est donnée par le vecteur $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_{\alpha}$. Les angles θ' et φ' définissant la direction r' dans les coordonnées sphériques sont indiquées par $\hat{r}'$. Les Y_m^{ℓ} sont les harmonique sphériques ($\ell_{\max}$ est la dimension de cette base). Les u_{ℓ}^{α} sont les solutions de la partie radiale de l'équation de Schrödinger pour un atome libre α en fonction de r' et E . Les $A_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ sont des paramètres jusqu'ici non déterminés comme l'énergie E . Les ondes planes sont augmentées par les harmoniques sphériques d'où le nom de la méthode, où l'objectif est de résoudre l'équation de Schrödinger à un électron dans un potentiel périodique dans un solide [35].

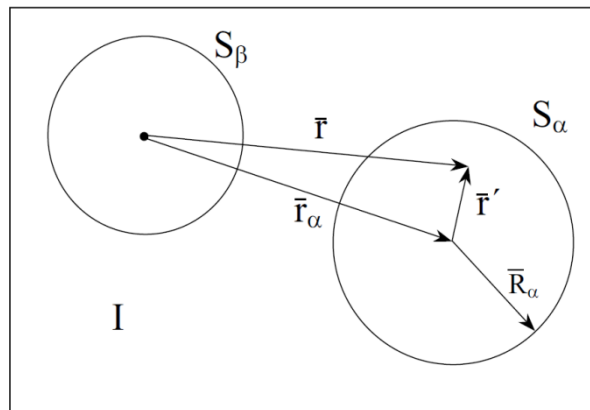


Figure II.3: Division d'une cellule unitaire en région de 'muffin-tin' et en région interstitielle, pour le cas avec deux atomes non équivalents. Le point noir est l'origine du système d'axes (qui peut mais n'a pas besoin de coïncider avec le noyau d'un atome) [35].

L'onde plane oscillante à l'extérieure de la sphère est superposée à la fonction à l'intérieur de la sphère (en valeur, non en forme). Comment une onde plane ayant une seule direction peut-elle se superposer à une fonction à base d'harmoniques sphériques ? Pour que c'est possible, on développe l'onde plane en harmoniques sphériques à l'origine de la sphère de l'atome α [35]:

$$\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} = \frac{4\pi}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}_\alpha} \sum_{\ell,m} i^\ell j_\ell(|\vec{k}+\vec{K}||\vec{r}'|) Y_m^{\ell*}(\widehat{\vec{k}+\vec{K}}) Y_m^\ell(\widehat{\vec{r}'}) \quad (\text{II.26})$$

$j_\ell(x)$ est la fonction de Bessel à l'ordre ℓ . On peut calculer les paramètres $A_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ en utilisant la condition à la limite ($\vec{r}' = \vec{R}_\alpha$) à l'équation (II.25) :

$$A_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} = \frac{4\pi i^\ell e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}_\alpha}}{\sqrt{V} u_\ell^\alpha(\vec{R}_\alpha, E)} j_\ell(|\vec{k}+\vec{K}| R_\alpha) Y_m^{\ell*}(\widehat{\vec{k}+\vec{K}}) \quad (\text{II.27})$$

Les paramètres $A_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ sont uniquement définis, mais ils restent dépendants de l'énergie E qui est ici une variable. Donc il reste l'énergie E comme un obstacle pour construire la base APW. Pour décrire précisément une fonction $\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ dans la base APW, il faut mettre l'énergie E égale à la valeur propre $\epsilon_{\vec{k}}^n$ de cette fonction. Mais il est exactement ce qu'on tente de déterminer ! On est donc forcé de commencer avec une énergie devinée de $\epsilon_{\vec{k}}^n$ et la prendre égale à E (critère de convergence). Dans ce cas on peut déterminer la base APW, et construire les éléments de deux matrices : l'hamiltonien H_{ij} et le chevauchement S_{ij} (la base APW n'est pas orthogonale). L'équation caractéristique est déterminée, et notre énergie devinée $\epsilon_{\vec{k}}^n$ doit être une racine de cette équation (critère de convergence). Dans la plupart des cas ce critère n'est pas vérifié ce qui nous oblige à insérer une autre valeur de l'énergie devinée jusqu'à la convergence à l'énergie $\epsilon_{\vec{k}}^{(n=1)}$. Cette procédure recommence ensuite pour déterminer $\epsilon_{\vec{k}}^{(n=2)}$. La figure II.4 présente la procédure pour visualiser les racines de l'équation caractéristique et pour toute la méthode APW [35].

Le cut-off pour les ondes planes (K_{max}) et les fonctions angulaires (ℓ_{max}) est une quantité comparable si le nombre des nœuds par unité de longueur est identique. Cela donne une condition $R_\alpha K_{max} = \ell_{max}$.

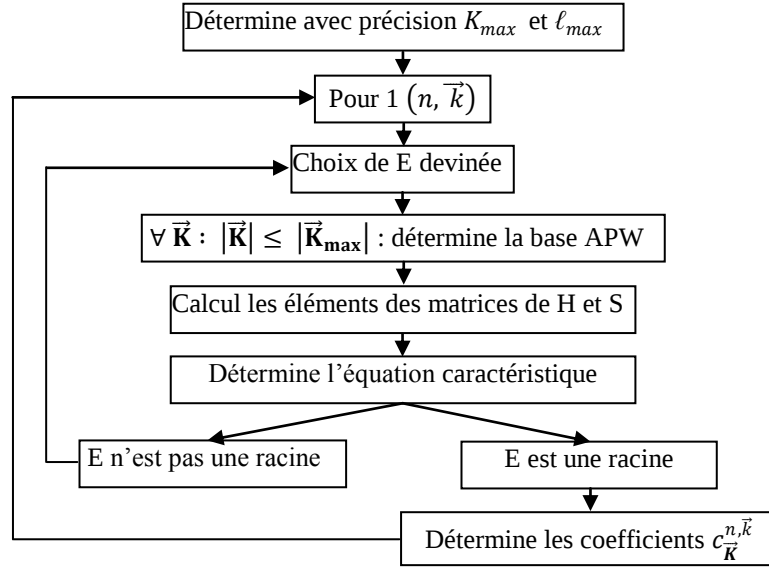


Figure II.4: Procédure de la méthode APW [35].

Dans la pratique $K_{max} \approx 3.5 \text{ ua}^{-1}$ est nécessaire pour une précision efficace. Ceci est moins que la valeur typique de 5.5 pour les ondes planes et les pseudopotentiels. Le temps de calcul, déterminé principalement par la diagonalisation de matrice, évolue avec la troisième puissance de la taille de base, ce qui suggère que la méthode APW peut être dix fois plus rapide que celle du pseudopotentiel. Cependant dans la base des ondes planes, les P valeurs propres sont obtenues par une seule diagonalisation tandis que dans la base APW, la diagonalisation est effectuée pour chaque valeur propre. Ceci ralentit la méthode APW qui devient beaucoup plus lente que la méthode du pseudopotentiel [35].

II.5 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW (Linearised Augmented Plane Waves)

Le problème de la méthode APW est l'énergie $E = \epsilon_k^n$ (énergie inconnue) pour construire la base non orthogonale. Pour traiter ce problème, Anderson et al en 1975 ont proposé une méthode dans laquelle les fonctions de base (les solutions radiales de l'équation de KS) à l'intérieur de la sphère muffin-tin et leurs dérivées par rapport à l'énergie sont continues à la surface de la sphère atomique (pour une énergie $E_{1,\ell}$ fixée). Cette méthode est appelée la méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW [40].

La base de cette méthode (LAPW) est alors donnée par :

$$\phi_{\vec{K}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{\ell,m} \left(A_{\ell m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_{\ell}^{\alpha}(r', E_{1,\ell}^{\alpha}) + B_{\ell m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_{\ell}^{\alpha}(r', E_{1,\ell}^{\alpha}) \right) Y_{\ell}^m(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.28})$$

Pour déterminer $A_{\ell m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$ et $B_{\ell m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$, on a besoin de dire que la fonction à l'intérieur de la sphère superpose l'onde plane en valeur et en forme à la limite de sphère. Ceci peut être fait par l'utilisation d'une expression similaire à l'équation II.26 et sa dérivée radiale. En conséquence, on obtient un système 2×2 dans lequel les coefficients peuvent être déterminés. La quantité $E_{1,\ell}^{\alpha}$ est une énergie fixe, choisie au centre de la bande d'énergie avec le caractère $1, \ell$ correspondant de l'atome α [35].

La base utilisée dans ce cas pour écrire les fonctions d'ondes est plus flexible. Le potentiel dans le volume de chaque sphère a une forme asphérique. C'est la technique dite du potentiel complet dans le cadre des ondes planes augmentées et linéarisées (Full-Potential Linearized Augmented Plane Waves ou FP-LAPW) [42].

La précision de la base des ondes planes est déterminée par K_{max} . Pour les bases APW et LAPW, le critère de précision n'est pas le même que celui des ondes planes, et dans ce cas le critère utilisé est le produit $R_{\alpha}^{min} K_{max}$ entre le plus petit rayon muffin tin et le K_{max} (où R_{α}^{min} est le plus petit rayon des sphères MT et K_{max} est le maximum du vecteur d'onde K).

La partie de la fonction d'onde que n'a pas besoin de décrire par les ondes planes est celle du côté des noyaux où le nombre des ondes planes est très élevé. Donc il existe un nombre petit d'ondes planes dans la région interstitielle pour décrire cette fonction d'onde. Le K_{max} peut être réduit, et le produit $R_{\alpha}^{min} K_{max}$ doit rester constant afin d'avoir une précision comparable. La diminution de K_{max} et l'augmentation de R_{α}^{min} signifient la diminution de la taille de matrice (temps de calcul réduit). Le R_{α}^{min} ne peut pas être trop large puisque les harmoniques sphériques ne sont pas adaptés pour décrire les fonctions d'ondes dans la région très loin des noyaux [35].

La base LAPW est beaucoup moins que celle des ondes planes, et le K_{max} égal à $(7.5 - 9)/R_{\alpha}^{min} \approx 4 \text{ au}^{-1}$ selon la précision désirée. Le temps de calcul, déterminé principalement par la diagonalisation de matrice, évolue avec la troisième puissance de la taille de base, ce qui suggère que la méthode LAPW est de deux à trois fois plus rapide que celle des ondes planes [35].

II.6 Méthode LAPW avec orbitales locales LO (LAPW+LO)

Les états de cœur sont forcément liés aux noyaux et ne participent pas directement à la liaison chimique avec d'autres atomes. Ces états se trouvent tous dans la sphère muffin tin. Les états qui s'échappent de la sphère muffin tin sont appelés états de valence. Les états de valence participent aux liaisons chimiques et sont traités par la méthode LAPW. Les états de cœur sont traités comme dans les atomes libres, mais ils sont réagis avec le potentiel dû aux états de valence. Il existe des états dans les états de valence ayant le même ℓ mais différents nombres quantiques n . Les états bas de valence de ces états sont appelés états semi cœurs. Pour traiter ces états semi cœurs il y a une autre base appelée orbitale locale LO (Local Orbital) en plus de la base précédente LAPW. Singh a proposé la base orbitale locale LO qui est définie par [35]:

$$\phi_{\alpha,LO}^{\ell m}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \notin S_{\alpha} \\ \sum_{\ell,m} \left(A_{\ell m}^{\alpha,LO} u_{\ell}^{\alpha}(r', E_{1,\ell}^{\alpha}) + B_{\ell m}^{\alpha,LO} \dot{u}_{\ell}^{\alpha}(r', E_{1,\ell}^{\alpha}) + C_{\ell m}^{\alpha,LO} u_{\ell}^{\alpha}(r', E_{2,\ell}^{\alpha}) \right) Y_m^{\ell}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.29})$$

Cette base est particulièrement définie pour les nombres quantiques ℓ et m , et l'atome α . La fonction radiale $u_{\ell}^{\alpha}(r', E_{2,\ell}^{\alpha})$ décrit l'état semi cœur. Les trois coefficients $A_{\ell m}^{\alpha,LO}$, $B_{\ell m}^{\alpha,LO}$ et $C_{\ell m}^{\alpha,LO}$ sont déterminés tels que la base (LO) soit normalisée, et prend la valeur nulle et la pente nulle à la frontière de la sphère muffin-tin.

L'ajout des orbitales locales augmente la taille de la base de LAPW.

II.7 Méthode APW + lo

La méthode APW+lo combine les avantages des deux méthodes APW et LAPW+LO. La base de cette méthode (APW+lo) est donc indépendante de l'énergie comme la méthode LAPW+LO, et possède la même taille que la base APW. Sjusted, Nordstrom et Singh ont proposé la méthode APW+lo (lo signifie orbitale locale, mais il diffère de celui utilisé dans la méthode LAPW) où la base de cette méthode contient deux sortes de fonctions. La première sorte est APW, avec une énergie $E_{1,\ell}^{\alpha}$ fixée [35]:

$$\phi_{\vec{K}}^{\ell}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{\ell,m} A_{\ell m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_{\ell}^{\alpha}(r', E_{1,\ell}^{\alpha}) Y_m^{\ell}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.30})$$

La deuxième sorte est formée par des orbitales locales, mais d'un type différent de celui de la méthode LAPW+LO [35]:

$$\phi_{\alpha,lo}^{\ell m}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \notin S_{\alpha} \\ \sum_{\ell,m} \left(A_{\ell m}^{\alpha,lo} u_{\ell}^{\alpha}(r', E_{1,\ell}^{\alpha}) + B_{\ell m}^{\alpha,lo} \dot{u}_{\ell}^{\alpha}(r', E_{1,\ell}^{\alpha}) \right) Y_m^{\ell}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.31})$$

Les deux coefficients $A_{\ell m}^{\alpha,lo}$ et $B_{\ell m}^{\alpha,lo}$ sont déterminés par la normalisation et par la condition à la frontière de la sphère où les orbitales locales lo sont nulles.

Pour des résultats précis, la base APW+lo semble exiger une taille comparable à la base dans la méthode APW. C'est moins que dans la méthode LAPW+LO.

II.8 Base mixte LAPW/APW + lo

Il y a des états difficiles à traiter par la méthode LAPW. Ces états qui convergent difficilement sont traités par la méthode APW+lo. Ils sont :

- ✓ Etats d et f ;
- ✓ Etats dans des atomes de plus petites sphères que d'autres dans la même cellule unitaire ;

Il est avantageux de traiter ces états par la méthode APW+lo et en gardant la méthode LAPW pour les autres états. L'utilisation de la méthode APW+lo toute seule va augmenter le critère de précision $R_{\alpha}^{min} K_{max}$ par rapport à la méthode LAPW. Pour minimiser le temps de calcul, on a besoin de travailler avec un critère de précision $R_{\alpha}^{min} K_{max}$ petit en traitant seulement les états difficiles à converger (comme signalé au-dessus) par la méthode APW+lo et les restes par celle LAPW. Cette approximation conduit à former une base mixte LAPW/APW + lo utilisée principalement dans **le code WIEN2k** [35].

II.9 Code WIEN2k

WIEN2k [43] 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 $\vec{k}$ est un vecteur d'onde appartenant à la première zone de Brillouin. $\vec{r}, \vec{k}$ 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 cœur 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 cœur et les densités.

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

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1 Introduction

L'hydrure binaire TiH_2 avec une énergie de formation de -76 kJ/mol H_2 [49] est une phase de haute stabilité. La restitution des atomes d'hydrogène de cet hydrure exige une grande température. Cependant, l'hydrure FeH avec une énergie de formation de 15.8 kJ/mol H_2 [50] est une phase instable et ne se forme qu'à haute pression d'hydrogène. La haute température et la haute pression pour dissocier et former l'hydrure de TiH_2 et de FeH , respectivement, sont des inconvénients dans les conditions pratiques (température de 1 à 100°C et pression de 1 à 10 bar). L'association de Ti et de Fe forme un hydrure de stabilité intermédiaire. Cet hydrure est appelé hydrure intermétallique utilisé pour le stockage réversible de l'hydrogène.

Le composé intermétallique de TiFe possède deux formes allotropiques : à haute température, il se présente sous forme d'austénite de structure cubique de type CsCl (B_2 en notation *Strukturbericht*) qui en refroidissant se transforme en une phase martensite de structure monoclinique (dénotée $B19'$). Nous avons choisi dans ce travail la structure B_2 puisqu'il forme avec l'hydrogène des hydrures de stabilité intermédiaire. En plus, le réseau cristallin CsCl a plusieurs sites interstitiels : six sites par atome M (métal) de type tétraédrique (T) et trois sites par atome M de type octaédrique (O), respectivement [44]. Seul l'un des trois sites octaédriques est occupé par des atomes d'hydrogène, tandis que les deux sites octaédriques et les autres sites tétraédriques sont vacants après hydrogénation proche aux conditions ambiantes [45]. Les sites octaédriques occupés par l'hydrogène sont classés en deux types : les sites Ti_4Fe_2 et Ti_2Fe_4 . Ils sont partiellement occupés par des atomes d'hydrogène en fonction de la teneur en hydrogène. L'alliage de TiFe , proche aux conditions ambiantes, forme la phase α de TiFeH_x ($x < 0.06$, $\text{H/M} < 0.03$) [3, 46], la phase β - TiFeH_x ($x = 1.04$, $\text{H/M} = 0.52$) [4] et la phase γ - TiFeH_x ($x = 1.9$, $\text{H/M} = 0.95$) [3, 46]. La formation possible de TiFeH_x ($x = 4$, $\text{H/M} = 2$) a été prédite par des calculs de premiers principes [13]. L'hydrure de TiFeH_4 a été calculé comme étant instable à proximité des conditions ambiantes.

Dans ce travail, les calculs sont effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (*FP-LAPW*) [40, 51] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [52, 53] implémenté dans le code *WIEN2k* [43]. Le potentiel d'échange et de corrélation proposé par Perdew-Brouke-Ernzerhof est calculé à base de l'approximation du gradient généralisé (GGA) [54]. Dans cette méthode l'espace est divisé en sphères muffin-tin (MT) qui ne se chevauchent pas et en région interstitielle. Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en harmoniques sphériques autour des sites atomiques et en série de Fourier (ondes planes) dans la région interstitielle. La

résolution des équations de Kohn et Sham dans le code WIEN2k est effectué en deux étapes: l'initialisation et le cycle auto-cohérent. L'initialisation se présente sous une série de programmes qui génèrent des fichiers d'entrée dans le but de définir une densité de départ, laquelle est utilisée dans le cycle auto-cohérent pour la détermination du potentiel et ainsi la résolution de l'équation de Schrödinger qui donne les valeurs propres et les fonctions propres. Par suite, une nouvelle densité est générée à partir des fonctions propres calculées. Ce cycle est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Les rayons muffin tin choisis dans les calculs sont 1.8, 1.8 et 1.3 u.a. (Bohr) pour le Ti, Fe et H, respectivement. Le traitement intégralement relativiste a été utilisé pour les états de cœur [55], alors que les calculs relativistes scalaires incluent non seulement les états de valence (3d et 4s), mais aussi les états (3s et 3p). Ces derniers états doivent être pris en compte car ils sont situés suffisamment près des bandes de valence. Ainsi, nous avons choisi une énergie de séparation de - 7 Ry (-95.20 eV) pour séparer les états de cœur des états de valence. Les orbitales des électrons de valence utilisés pour calculer les fonctions d'onde de Ti, Fe, et H sont donc : Ti ($3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$), Fe ($3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$) et H ($1s^1$). La convergence du calcul sur l'énergie étant de 10^{-4} Ry (par défaut). Tous les calculs ont été réalisés dans l'approximation de spins non polarisés.

L'objectif visé dans cette thèse est :

- ✓ Etude des propriétés structurales de TiFe et leur hydrures (TiFeH, TiFeH₂ et TiFeH₄), c'est-à-dire la détermination des paramètres de maille à l'état fondamental (à zéro degré Kelvin). Ces paramètres sont calculés en utilisant la relaxation des cellules unitaires qu'on appelle l'optimisation de volume en fonction de l'énergie. La procédure d'optimisation de volume de chaque composé (calcul des paramètres de maille) dépend de la structure elle-même.
- ✓ Etude des propriétés électroniques de TiFe et leur hydrures (TiFeH, TiFeH₂ et TiFeH₄) en utilisant les paramètres de maille calculés à l'état fondamental à zéro degré Kelvin. Ces propriétés électroniques sont : la structure de bande, la densité de charge électronique et la densité des états. Elles nous fournissent des informations sur la tendance électronique et la liaison chimique entre les atomes de métal (Ti et Fe) et les atomes d'hydrogène (H). Le stockage de l'hydrogène est bien compris en termes de la nature de la liaison chimique entre le métal et les atomes d'hydrogène.
- ✓ Etude de la restitution totale des atomes d'hydrogène dans les hydrures TiFeH, TiFeH₂ et TiFeH₄. Dans le cas de la restitution totale, les paires étudiées sont (TiFeH et TiFe), (TiFeH₂ et TiFe) et (TiFeH₄ et TiFe). Cette étude basée sur l'énergie de formation qui nous permet de déterminer les stabilités des trois hydrures TiFeH, TiFeH₂ et TiFeH₄. La

stabilité donne des informations sur la restitution des atomes d'hydrogène dans les trois hydrures en question.

- ✓ Etude de la restitution partielle des atomes d'hydrogène dans les paires (TiFeH_2 et TiFeH), (TiFeH_4 et TiFeH) et (TiFeH_4 et TiFeH_2). Les énergies de formation calculées de chaque paire donnent aussi une idée sur les stabilités des hydrures formés.
- ✓ La comparaison simultanée entre la restitution totale et partielle des atomes d'hydrogène dans les systèmes TiFe-H détermine la meilleure paire : hydrure de départ et (alliage ou hydrure) de fin parmi les systèmes TiFe-H qui donne à la fois une bonne réversibilité et une bonne quantité d'hydrogène.

III.2 Etude structurale et électronique de l'alliage TiFe

III.2.1 Détails de calcul de l'alliage TiFe

La phase haute température du composé de TiFe (austénite) a une structure cubique $Pm\bar{3}m$ (221) de type CsCl (Figure III.1-a) et de paramètre de maille $a_{\text{exp}} = 2.972 \text{ \AA}$ [46]. Dans cette structure, le fer se place en position de Wyckoff 1a (0, 0, 0) et le titane en 1b (0.5, 0.5, 0.5). Le réseau réciproque associé à la structure de type CsCl est cubique simple. Sa maille élémentaire qui correspond à la première zone de Brillouin est représentée sur la figure III.1-b. Les points de haute symétrie sont : $\Gamma : \pi/a (0, 0, 0)$, $X : \pi/a (1, 0, 0)$, $M : \pi/a (1, 1, 0)$ et $R : \pi/a (1, 1, 1)$.

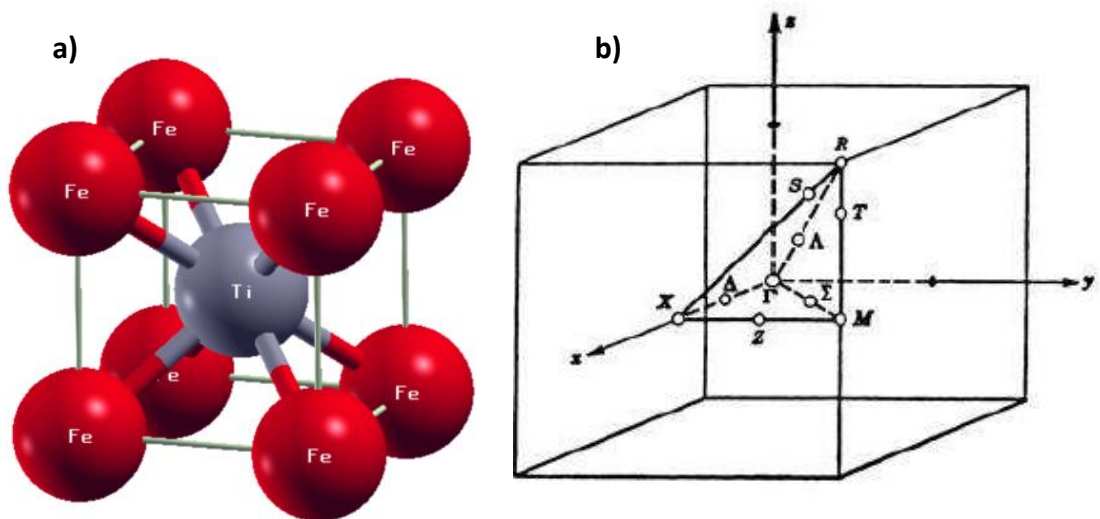


Figure III.1: Structure cubique de l'alliage TiFe (a) et sa première zone de Brillouin (b).

Pour améliorer la précision des calculs, nous avons effectués des testes de convergence de l'énergie totale en fonction de deux paramètres : le paramètre de coupure $R_{mt}K_{max}$ (cut-off) et le nombre de points k dans la première zone de Brillouin avant de commencer nos calculs. Il faut donc utiliser une base efficace et non-polarisée ; dans notre cas c'est la base LAPW (une base de la même forme que la fonction d'onde et assez grande pour être précise, mais tout juste assez grande pour ne pas perdre beaucoup de temps au calcul). Dans cette structure cubique, le nombre des opérations de symétrie est de 48 ce qui réduit le temps de calcul. La cellule unitaire de l'alliage de TiFe contient un atome de Ti et un atome de Fe.

III.2.1.1 Test de convergence du nombre de points k de l'alliage TiFe

Nous avons varié le nombre de points k dans la première zone de Brillouin de 500 à 4000 avec un pas de 500 en fixant le paramètre de coupure $R_{mt}K_{max}$ égal à 7. Pour chaque valeur de points k , on a calculé l'énergie totale de l'alliage TiFe. La courbe de l'énergie totale en fonction du nombre de points k est tracée dans la figure III.2. 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 et aucune amélioration sur les calculs n'est constatée après ce nombre.

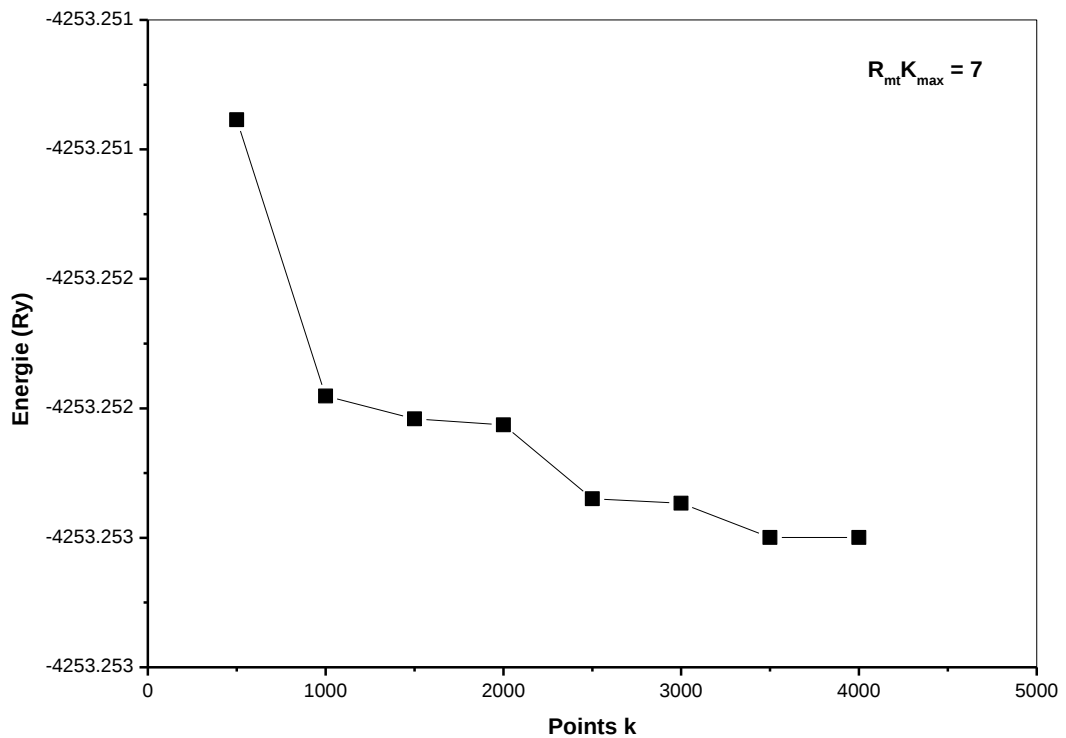


Figure III.2: Variation de l'énergie totale de l'alliage TiFe en fonction du nombre de points k .

Il y a aussi deux paramètres importants dans les calculs, appelés le $G_{\max}$ et le $l_{\max}$. $G_{\max}$ est le cut-off dans l'espace réciproque qui limite le nombre d'ondes planes utilisées dans le développement de la densité de charge et le potentiel dans la région interstitielle, et $l_{\max}$ est la limite de nombre des harmoniques du réseau utilisé pour le développement de la densité de charge et le potentiel dans les sphères muffin-tin. Les valeurs de ces paramètres $l_{\max}$ et $G_{\max}$ sont 10 (pour Ti et Fe) et 13, respectivement.

III.2.1.2 Test de convergence du paramètre de coupure $R_{\text{mt}}K_{\max}$ de l'alliage TiFe

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. L'évolution de l'énergie totale de l'alliage TiFe en fonction de $R_{\text{mt}}K_{\max}$ est illustrée dans la figure III.3. Cette figure montre que l'énergie se stabilise à la valeur optimale de $R_{\text{mt}}K_{\max}$ égale à 9.

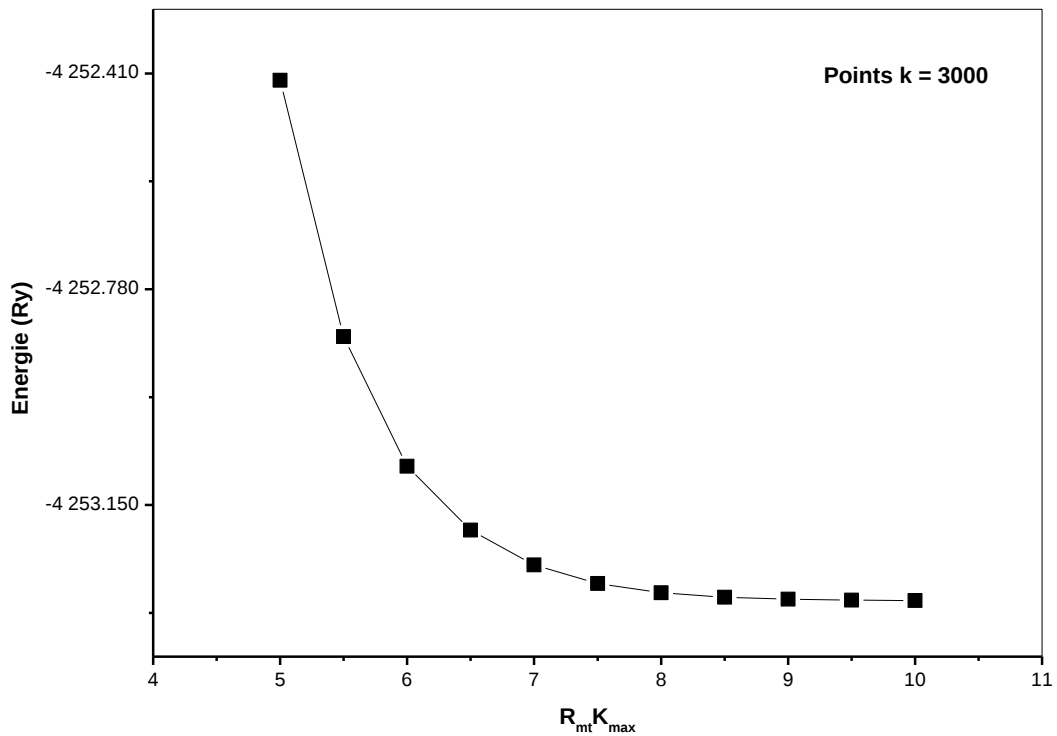


Figure III.3: Variation de l'énergie totale de l'alliage TiFe en fonction $R_{\text{mt}}K_{\max}$.

III.2.2 Optimisation du volume de TiFe

L'insertion des deux paramètres $R_{mt}K_{max} = 9$ et nombre de points $k = 3000$ dans l'étape d'initialisation a augmenté la fiabilité des résultats pour déterminer les propriétés structurales à l'équilibre. Ces propriétés sont le paramètre de maille a , le module de compression B et sa dérivée par rapport à la pression B' . Nous avons effectué des calculs auto-cohérents sur plusieurs volumes différents vers la compressibilité et vers la dilatation dans le but de balayer le volume d'équilibre. La variation dans les volumes est faite en gardant le rapport A :B :C fixe. Ensuite, nous avons tracé la courbe de l'énergie totale de l'alliage TiFe en fonction du volume à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [56] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (III.1)$$

E_0 et V_0 sont l'énergie et le volume d'équilibre, B et B' sont le module de compression et sa dérivée par rapport à la pression.

Le module de compression B est évalué au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation suivante :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (III.2)$$

Le B' est calculé par la relation suivante :

$$B' = \left(\frac{\partial B}{\partial p} \right) \quad (III.3)$$

La figure III.4 montre la variation de l'énergie totale de l'alliage TiFe en fonction du volume. Comme signalé précédemment, l'approximation utilisée est la GGA.

Le paramètre de maille à l'équilibre a_0 est calculé par la minimisation de l'énergie totale en fonction du volume, et en déterminant également le module de compression B et sa dérivée par rapport à la pression B' . Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau III.1.

A partir de ces résultats, on remarque que la valeur du paramètre de maille à l'état fondamental (à l'équilibre) $a_0 = 2.959 \text{ \AA}$ est trouvée dans l'intervalle des valeurs expérimentales et théoriques ce qui indique la fiabilité de nos calculs.

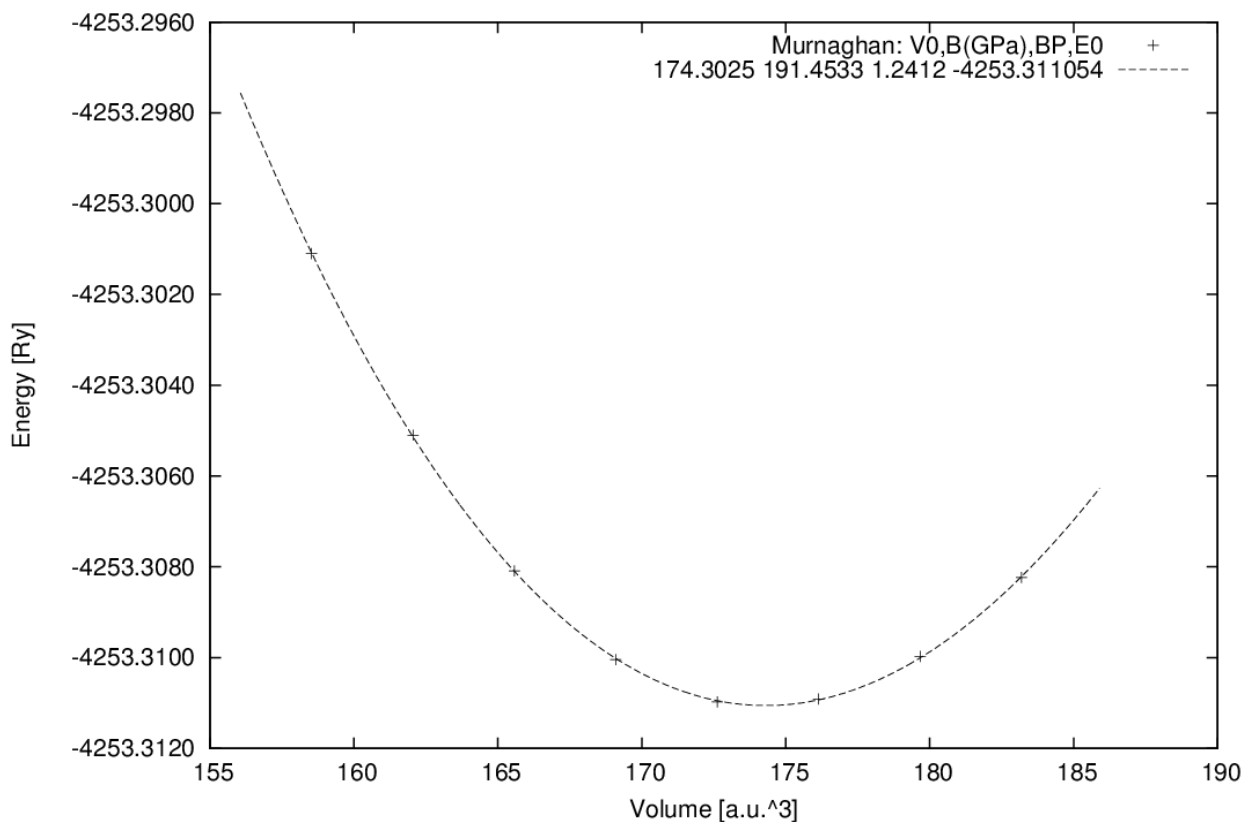


Figure III.4: Variation de l'énergie totale du système TiFe en fonction de son volume.

Tableau III.1: Paramètres du réseau, module de compression et sa dérivée B' de l'alliage de TiFe, calculés à l'équilibre comparativement aux données expérimentales et d'autres travaux si disponible.

Composé	Réf.	Méthode	Approximation	Paramètres de la cellule calculés (Å)	B (GPa)	B'
				$A = B = C$		
TiFe	Présent	FP-LAPW	GGA-96	2.959	191.45	1.24
	[46].	Exp.	Exp.	2.972	/	/
	[47].	Exp.	Exp.	2.9789	/	/
	[48].	PAW	GGA-96	2.945	/	/
	[13].	PP-PW	GGA-99	3.011	/	/

III.2.3 Structure de bande de l'alliage TiFe

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

Les figures III.5 et III.6 représentent la structure de bande de l'alliage TiFe en eV et Ry, respectivement, dans le but de la comparer avec d'autres travaux. On remarque que l'alliage TiFe possède un caractère métallique parce qu'il n'y a pas de gap et les orbitales peuvent se déplacer à travers le niveau de Fermi. Papaconstantopoulos et *al.* [57] ont étudiés la structure de bande de TiFe en utilisant la méthode APW [58] programmée par Switendick et Wood. Yamashita et *al.* [59] ont étudié aussi la structure de bande de TiFe par la méthode KKR avec l'approximation muffin-tin. La topologie de la structure de bande de l'alliage TiFe trouvée par nos calculs est presque similaire à celles de Papaconstantopoulos et Yamashita. L'énergie du niveau de Fermi calculée par la méthode de *FP-LAPW* (notre cas) égale 0.89624 Ry et est supérieure à celles de Papaconstantopoulos et Yamashita.

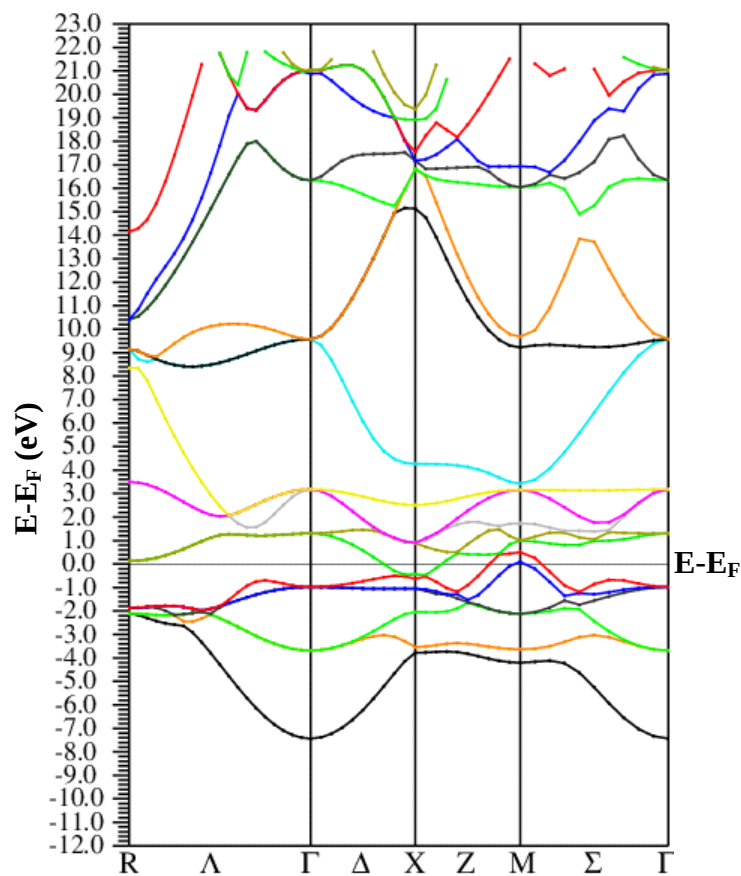


Figure III.5: Structure de bande de l'alliage TiFe calculée en eV.

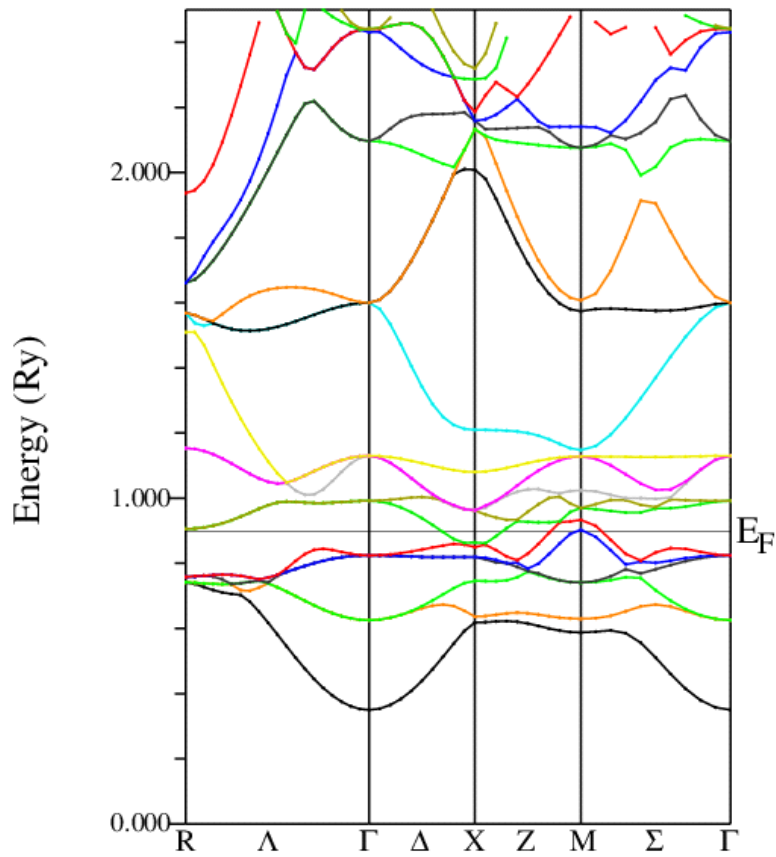


Figure III.6: Structure de bande de l'alliage TiFe calculée en Ry.

III.2.4 Densité électronique de l'alliage TiFe

La figure III.7 montre la densité électronique sur le plan (101) de l'alliage TiFe. Nous avons choisi ce plan (101) pour balayer tous les atomes (Ti et Fe). On observe une distribution de charge uniforme et sphérique autour des atomes ce qui confirme la liaison métallique. La distribution de charge est un peu anisotrope dans les deux régions interstitielles : entre la direction de Ti-Ti et celle de Ti-Fe.

III.2.5 Densité d'états de l'alliage TiFe

La densité d'états totale de l'alliage TiFe est montrée dans la figure III.8. Il est clairement vu que le niveau de Fermi de l'alliage TiFe est situé dans la vallée de la densité d'états (DOS) qui est considérée comme une caractéristique des métaux de structure cubique centrée. Cette vallée sépare les liaisons liantes de Ti-Fe des liaisons anti liantes. La figure III.9 révèle les densités totales de TiFe, Ti et Fe. Il est bien évident qu'au dessous de la vallée, les états métalliques de Fe sont essentiellement dominants, tandis que la contribution des états de Ti est très grande aux

énergies les plus élevées. Les densités totales et partielles de Ti et de Fe sont exposées dans les figures III.10 et III.11, respectivement. Dans ces figures, on remarque que la contribution de l'état d est la principale par rapport aux états de s et p. Cette fonctionnalité, qui rappelle la position des états d se retrouve également dans les alliages TiFe par Papaconstantopoulos [57] et Yamashita [59].

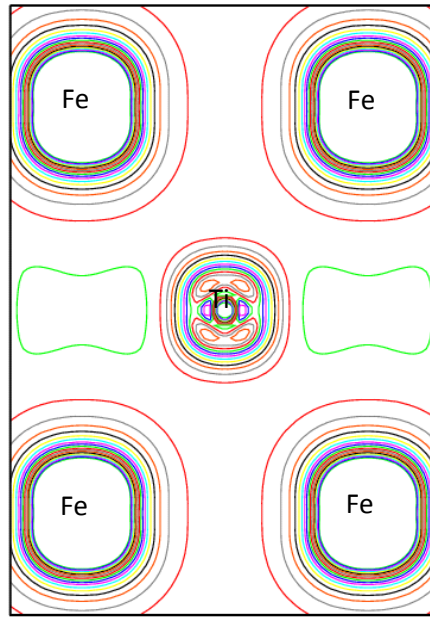


Figure III.7: Densité de charge sur le plan (101) de l'alliage TiFe.

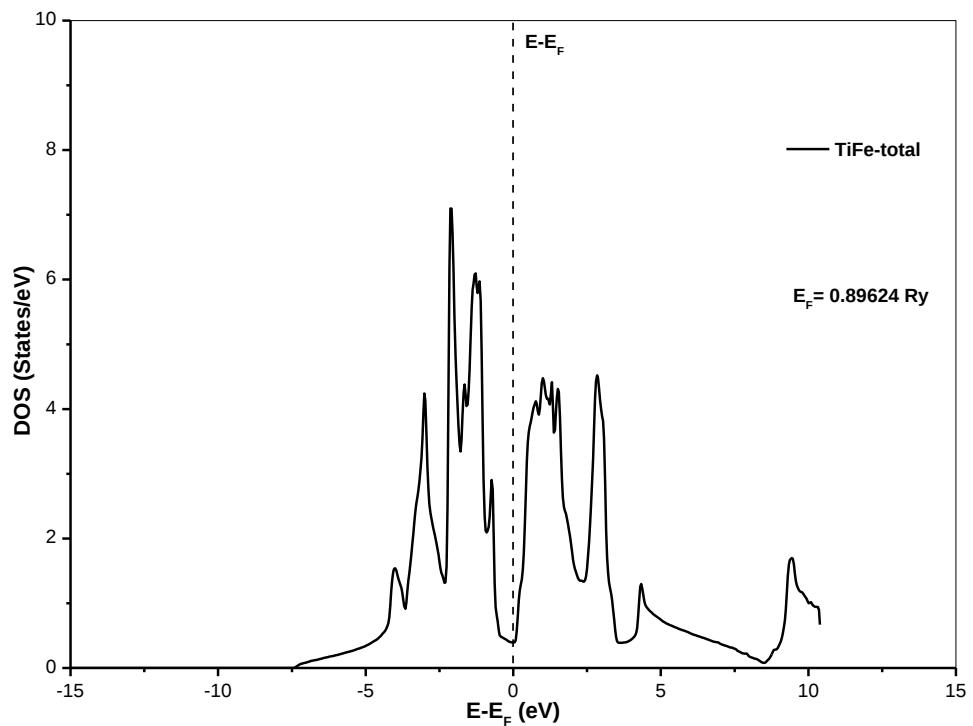


Figure III.8: Densité d'états de l'alliage TiFe.

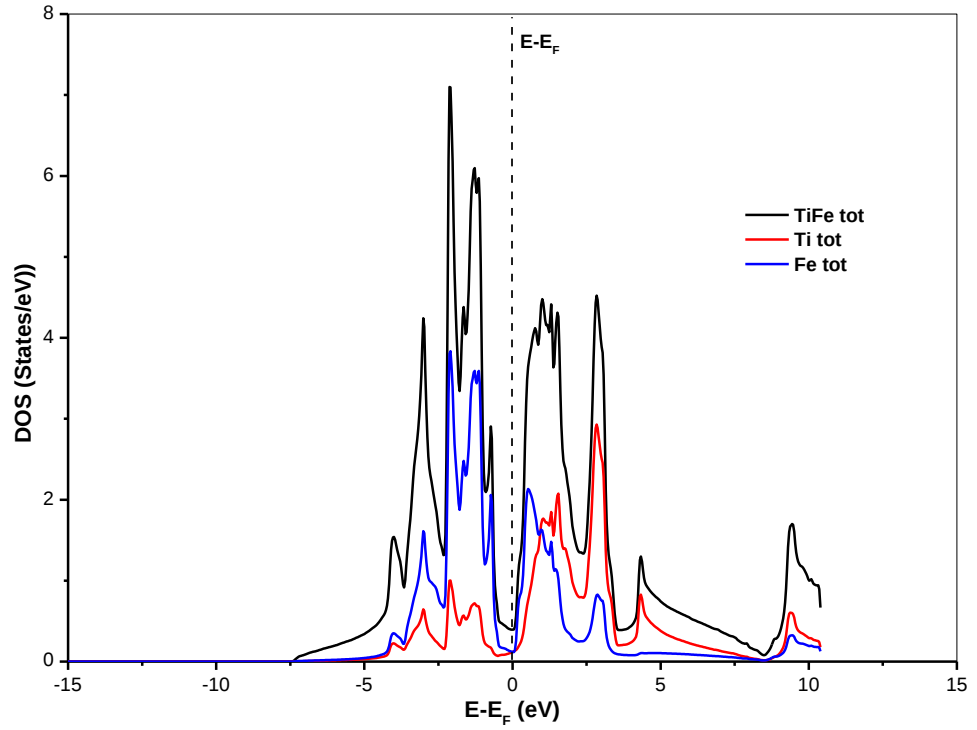


Figure III.9: Densité totale d'états de TiFe tot, Ti tot et Fe tot de l'alliage TiFe.

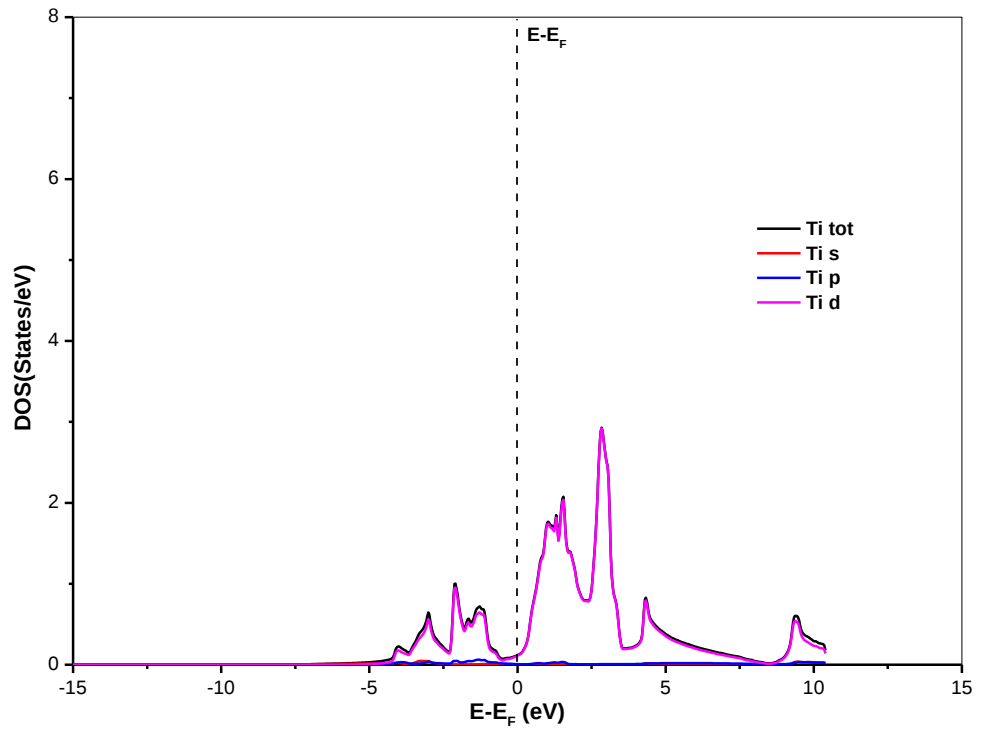


Figure III.10: Densité totale et partielle d'états de Ti tot, Ti s, Ti p et Ti d de l'alliage TiFe

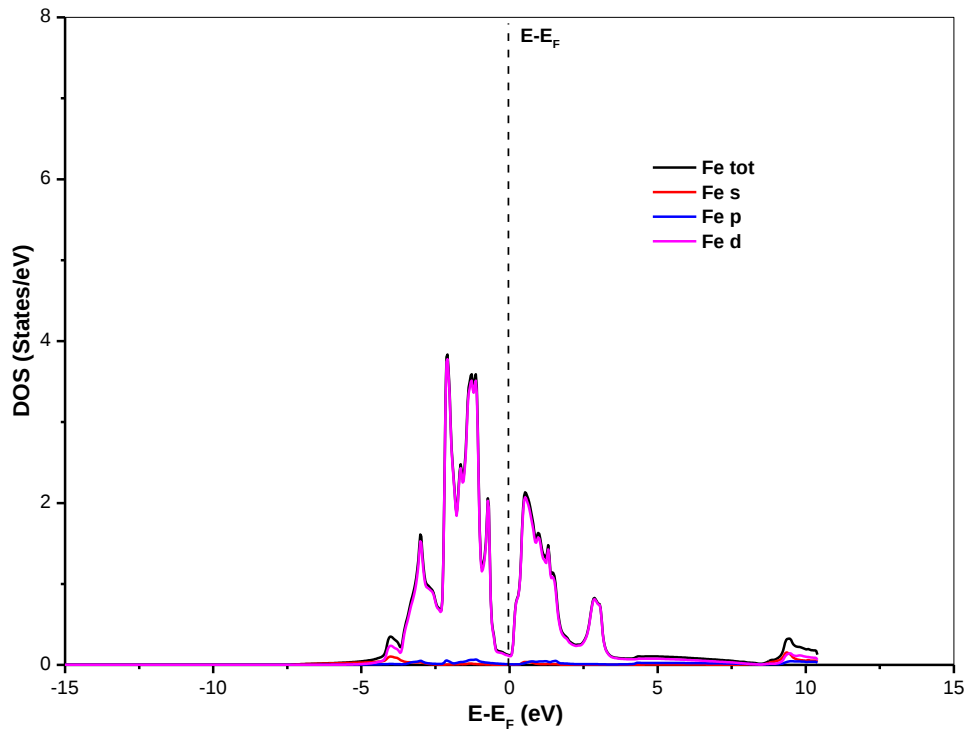


Figure III.11: Densité totale et partielle d'états de Fe tot, Fe s, Fe p et Fe d de l'alliage TiFe.

III.3 Etude structurale et électronique de l'hydrure TiFeH

III.3.1 Détails de calcul de l'hydrure TiFeH

Nous nous sommes basés sur la structure expérimentale de l'hydrure TiFeH donnée par la référence [60]. L'hydrure TiFeH a une structure orthorhombique du groupe d'espace P_{2221} (17) et des paramètres de maille $a_{\text{exp}} = 2.966 \text{ \AA}$, $b_{\text{exp}} = 4.522 \text{ \AA}$ et $c_{\text{exp}} = 4.370 \text{ \AA}$ (Figure III.12-a). Dans cette structure, les atomes d'hydrogène occupent les sites octaédriques de type Ti_4Fe_2 . Les coordonnées de chaque atome sont données dans le tableau III.2.

Tableau III.2: Coordonnées des atomes de Ti, Fe et H dans l'hydrure TiFeH.

Atome	Position de Wyckoff	Coordonnées		
		X	Y	Z
Ti	2d	0.5	0.757	0.25
Fe	2c	0	0.2941	0.25
H	2a	0	0	0

La structure orthorhombique de l'hydruire TiFeH peut être considérée comme une structure résultante du doublement de la cellule unitaire de TiFe de type CsCl, suivie par une grande déformation tétragonale due à une expansion le long des directions de $[110]$ de la structure CsCl, et à une autre déformation orthorhombique. En conséquence, la cellule unitaire de l'hydruire TiFeH contient deux atomes de Ti, deux atomes de Fe et deux atomes de H. Le réseau réciproque associé à la structure orthorhombique de TiFeH qui correspond à la première zone de Brillouin est montré dans la figure III.12-b. Les points de haute symétrie sont : $\Gamma : \pi/a (0, 0, 0)$, $X : \pi/a (1/2, 0, 0)$, $M : \pi/a (1/2, 1/2, 0)$ et $R : \pi/a (1/2, 1/2, 1/2)$.

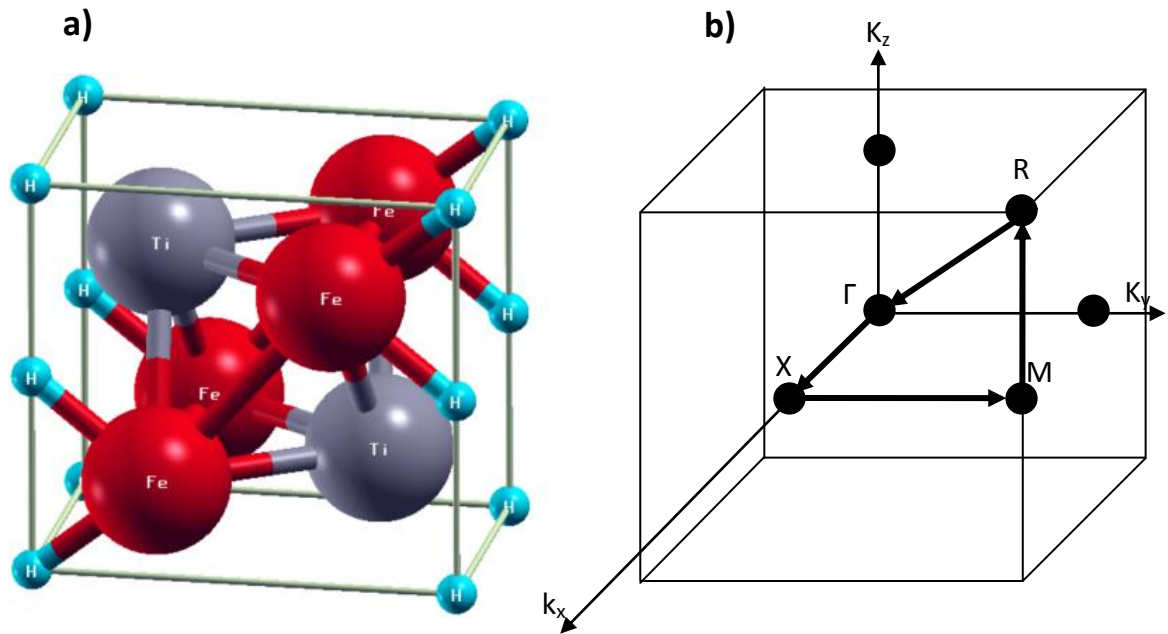


Figure III.12: Structure orthorhombique de l'hydruire TiFeH (a) et sa première zone de Brillouin (b).

Les calculs de précision exigent d'optimiser le paramètre de coupure et le nombre de points k . Le nombre d'opérations de symétrie est de 8 à cause de la structure orthorhombique. La base LAPW utilisée reste la même dans tous les calculs.

III.3.1.1 Test de convergence du nombre de points k de l'hydruire TiFeH

De la même façon que l'alliage TiFe, nous avons fait une variation sur le nombre de points de 500 à 4000 avec un pas de 500 en gardant le paramètre de coupure $R_{mt}K_{max}$ égal à 7. Les énergies totales calculées de l'hydruire TiFeH sont tracées selon le nombre de points k (Figure III.13). La courbe de l'énergie commence à se stabiliser à la valeur optimale 3000 et donc le

choix reste sur cette valeur. Les valeurs des deux paramètres $G_{\max}$ et $l_{\max}$ sont 20 et (16 pour Ti et Fe, 10 pour H), respectivement.

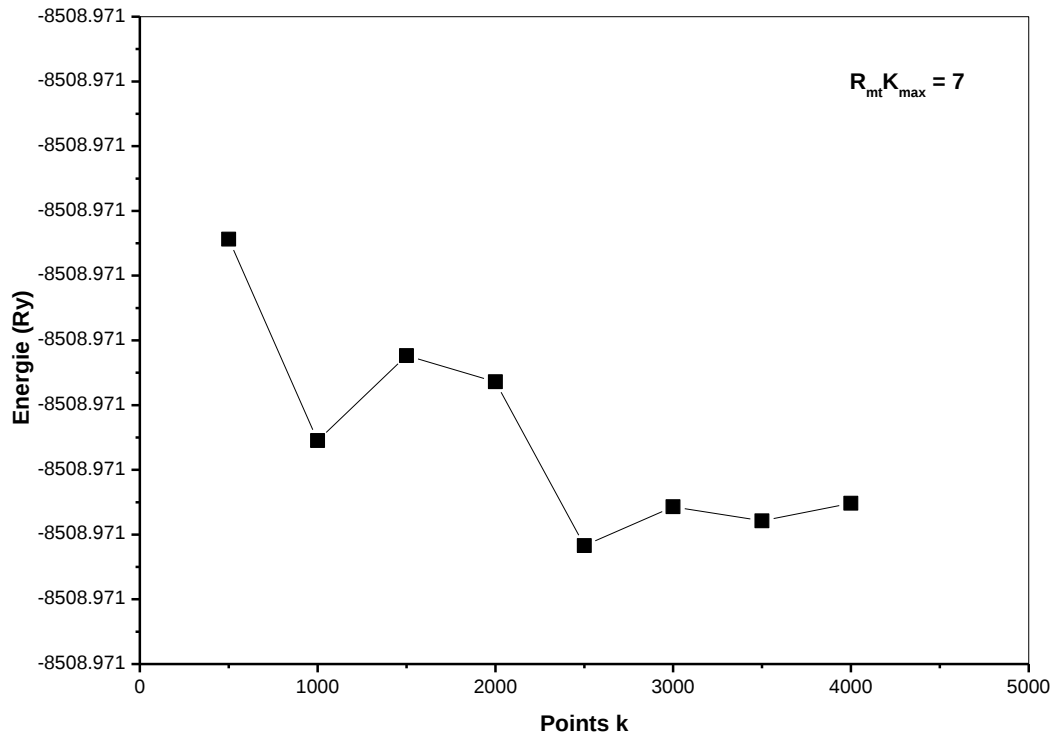


Figure III.13: Evolution de l'énergie totale de l'hydrure TiFeH en fonction du nombre de points k.

III.3.1.2 Test de convergence du paramètre de coupure $R_{\text{mt}}K_{\max}$ de l'hydrure TiFeH

En fixant le nombre de points k à 3000, nous avons joué sur le paramètre du coupure $R_{\text{mt}}K_{\max}$ de 5 à 10 avec un pas de 0.5. La figure III.14 illustre l'évolution de l'énergie totale de l'hydrure TiFeH en fonction du paramètre de coupure $R_{\text{mt}}K_{\max}$. Selon cette courbe, la valeur optimale de $R_{\text{mt}}K_{\max}$ est de 9.

III.3.2 Optimisation de volume de l'hydrure TiFeH

On entend par optimisation de volume, la détermination des propriétés structurales. Pour optimiser ces propriétés structurales de la structure orthorhombique de l'hydrure TiFeH, il y a plusieurs étapes à suivre. L'optimisation des paramètres internes de ce type de structure diffère de celle de la structure cubique et le code WIEN2k ne possède pas malheureusement un sous-programme qui fait la minimisation directement. Cette structure est soumise à la procédure

d'optimisation de L. Marks [43]. Pour déterminer les paramètres internes de l'hydrure à l'équilibre il y a trois degrés de liberté.

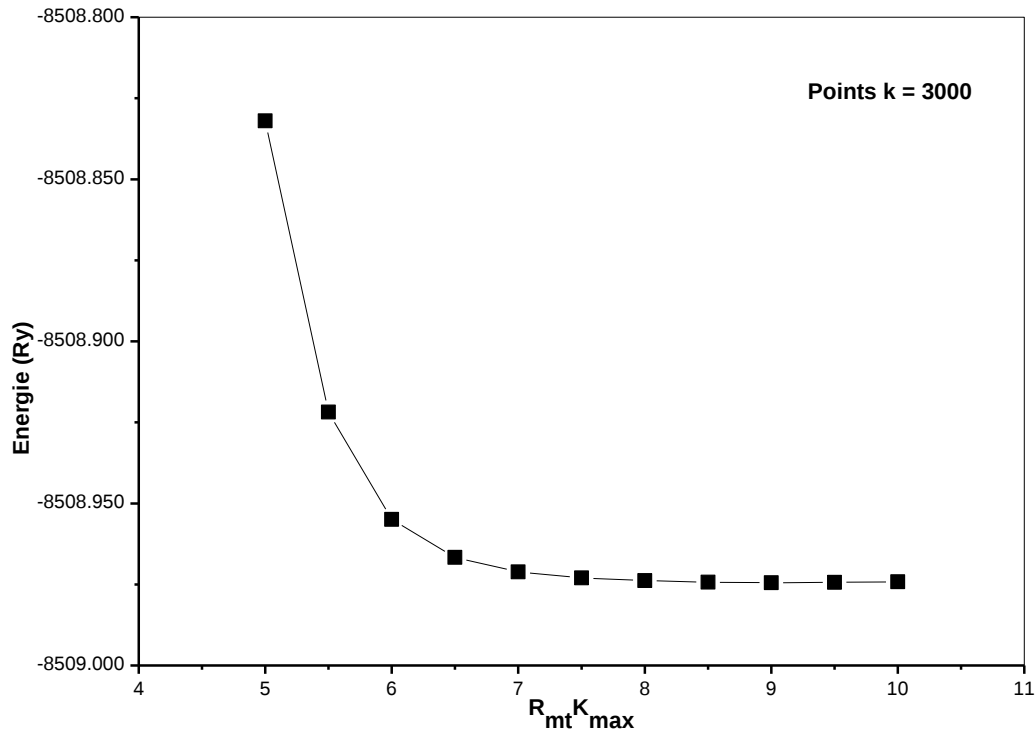


Figure III.14: Evolution de l'énergie totale de l'hydrure TiFeH en fonction de $R_{mt} K_{max}$.

Les étapes à suivre selon L. Marks pour déterminer les propriétés structurales de l'hydrure TiFeH sont :

- 1) Calcul des énergies totales de quatre volumes différents en fixant le rapport A:B:C (les variations relatives selon A, B et C sont égales) et optimisation des coordonnées internes de chaque volume. La figure III.15 représente la variation de l'énergie totale de l'hydrure TiFeH en fonction du volume. Le but visé de cette étape est la détermination du volume optimal de la structure de TiFeH à l'équilibre sans optimisation des paramètres internes (le volume de l'hydrure TiFeH égal à celui de la cellule unitaire). Dans ce cas, on a la prédiction théorique de la structure de l'hydrure TiFeH. Un degré de liberté a été déterminé ($a \times b \times c = V_{eq}$).
- 2) Calcul d'une série des ratios c/a pour chaque volume en gardant le volume et le ratio b/a constants. On a donc les coordonnées internes de volume qui correspondent à chaque ratio c/a (volume constant, ratio b/a constant).
- 3) Pour chaque ratio c/a (positions internes), on a effectué une optimisation de volume (A:B:C constant) pour calculer l'énergie totale de l'hydrure TiFeH à l'équilibre selon l'équation de Murnaghan et donc déterminer les nouvelles coordonnées internes (optimisées).

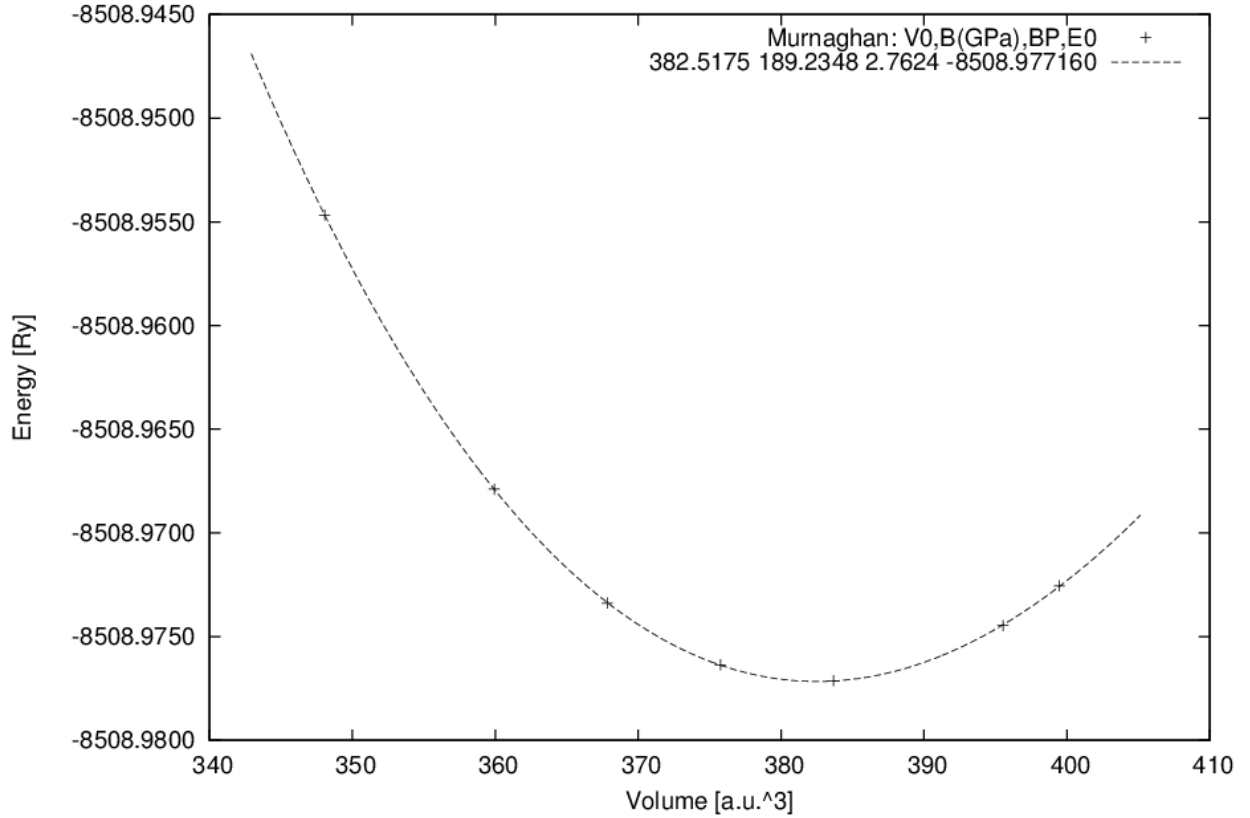


Figure III.15: Variation de l'énergie totale de l'hydruire TiFeH en fonction de son volume.

4) La minimisation des énergies totales de la série des ratios c/a détermine les paramètres internes optimisés. Un second degré de liberté a été déterminé $(c/a)_{eq}$.

La variation de volume subséquent utilise les mêmes paramètres internes optimisés (fichiers de structure optimisés de c/a) du fait que les coordonnées internes changent généralement beaucoup moins le volume que c/a (dans le but de gagner le temps et réduire les étapes)

5) De la même manière que pour le ratio c/a , on a effectué l'étape 2 à l'étape 4 pour le ratio b/a . Le troisième degré de liberté a été déterminé $(b/a)_{eq}$.

6) Trois équations selon les étapes 1, 4 et 5 nous ont permis de déterminer les paramètres structuraux de l'hydruire TiFeH. Les trois équations sont :

$$a \times b \times c = 382.1043 B^3 \quad (III.4)$$

$$c/a = c/a(-1\%) = 1.458 \quad (III.5)$$

$$b/a = b/a(1\%) = 1.539 \quad (III.6)$$

Les propriétés structurales de l'hydrure TiFeH sont données dans le tableau III.3. Les valeurs des paramètres de maille de l'hydrure TiFeH montrent que ces valeurs se trouvent dans la gamme expérimentale et théorique. L'insertion de ces paramètres optimisés dans le fichier principal de structure nous permet de déterminer les propriétés électroniques.

Tableau III.3: Paramètres du réseau, module de compression et sa dérivée B' de l'hydrure TiFeH, calculés à l'équilibre comparativement aux données expérimentales et d'autres travaux si disponible.

Composé	Réf.	Méthode	Approximation	Paramètres de la cellule calculés (Å)			B (GPa)	B'
				A	B	C		
TiFeH	Présent	FP-LAPW	GGA-96	2.932	4.515	4.276	189.23	2.76
	[60].	Exp.	Exp.	2.966	4.522	4.370	/	/
	[4].	Exp.	Exp.	2.956	4.543	4.388	/	/
	[48].	PAW	GGA-96	2.889	4.529	4.264	/	/
	[13].	PP-PW	GGA-99	2.978	4.549	4.417	/	/

Le tableau III.4 révèle les distances interatomiques de l'hydrure TiFeH. On remarque que la distance entre le fer et l'hydrogène est plus petite que celle entre le titane et l'hydrogène. Cette liaison plus petite entre l'atome de fer et l'atome d'hydrogène montre une interaction forte dans la structure de TiFeH.

Tableau III.4: Distances interatomiques de l'hydrure TiFeH.

Distance	Réf. [60]. (Å)	Calculs présents (Å)
Fe-H	1.72	1.7211
Ti-H	2.14	2.1448
H-H	2.19	2.1850

III.3.3 Structure de bande de l'hydrure TiFeH

Comme représenté sur la structure de bande de l'hydrure TiFeH (Figure III.16), l'hydrure TiFeH possède un caractère métallique dû à l'absence de gap au niveau de Fermi. Comparativement à la

structure de bande de l'alliage TiFe, l'addition des atomes d'hydrogène à la cellule unitaire augmente le nombre de bandes d'énergies dans la première zone de Brillouin. Le doublement de la cellule unitaire de type CsCl pour former la cellule unitaire de TiFeH qui contient deux fois les atomes de Ti, Fe et H influe sur le pliage (folding) des bandes de TiFe. La déformation orthorhombique de l'hydruire TiFeH conduit à l'augmentation de volume de la cellule unitaire et à la levée des dégénérescences des bandes.

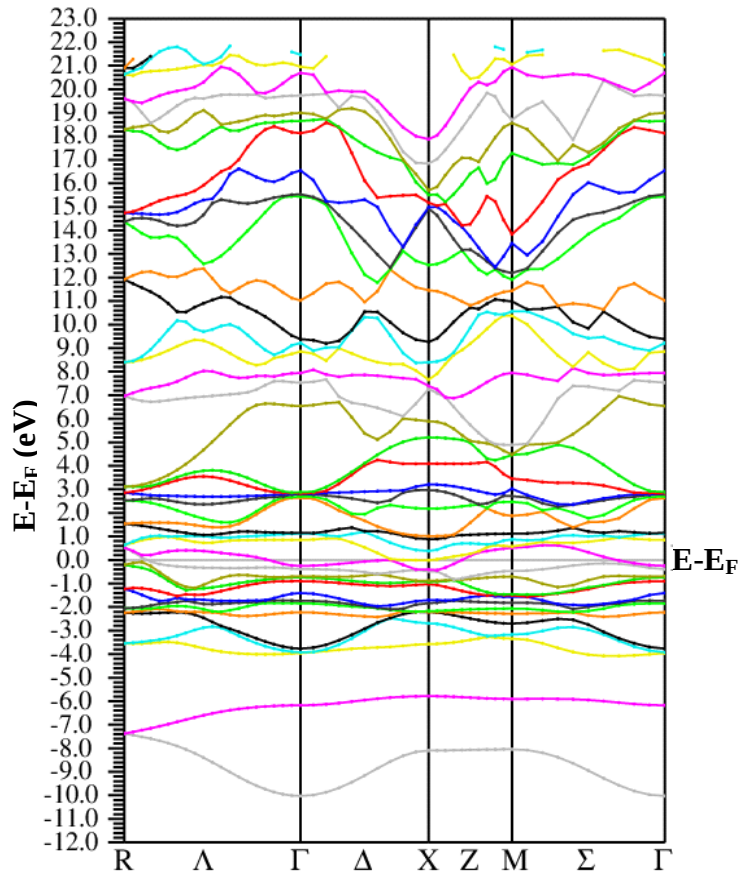


Figure III.16: Structure de bande de l'hydruire TiFeH.

III.3.4 Densité électronique de l'hydruire TiFeH

La distribution de charge sur les plans atomique ($\bar{1}00$) et (011) de l'hydruire TiFeH est présentée dans la figure III.17. On observe une certaine densité de charge entre l'atome de Fe et l'atome de H. Selon cette direction Fe-H, la distribution de charge autour des sites atomiques est anisotrope ce qui est traduit par la tendance électronique le long de Fe-H. On remarque aussi, dans la direction de Ti à H, une distribution de charge uniforme et sphérique autour des atomes de Ti et de H. Dans les systèmes métal-hydrogène, l'atome de titane a ordinairement une large affinité à

l'hydrogène plus grande que celle du fer. Le résultat trouvé est en contradiction avec ce système métal-hydrogène en raison du fait que ce type de liaison chimique entre le fer et l'hydrogène semble être l'une des caractéristiques importantes des composés pour le stockage d'hydrogène. Des résultats similaires sont également présents dans d'autres composés [61, 62].

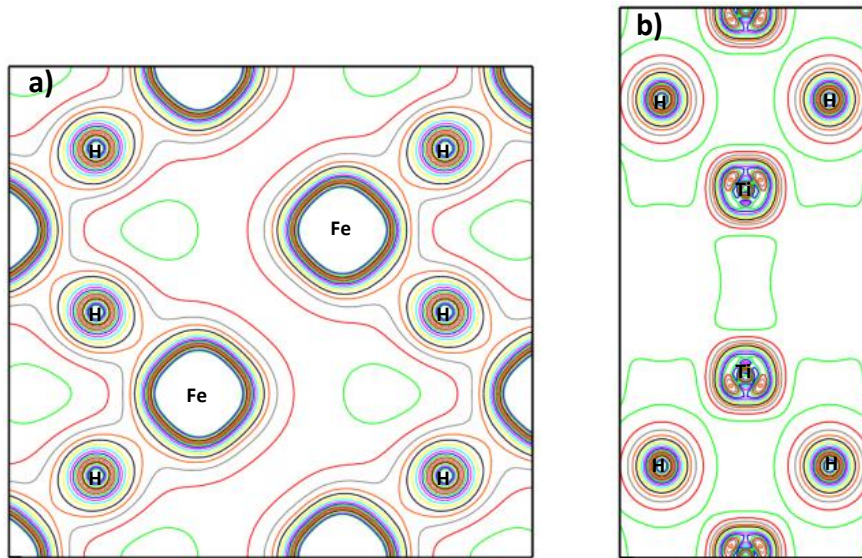


Figure III.17: Densité de charge sur les plans a) $(\bar{1}00)$ et b) (011) de l'hydruire TiFeH.

III.3.5 Densité d'états de l'hydruire TiFeH

La figure III.18 révèle la densité totale d'états de TiFeH, Ti, Fe et H de l'hydruire TiFeH. On remarque que le niveau de Fermi $E_F = 0,89394$ Ry diminue légèrement par rapport à celui de TiFe alors que Gupta [8] a constaté une évolution vers des énergies plus élevées. On observe également la présence d'une structure à faible énergie, centrée à environ -8 eV au-dessous de E_F , qui résulte de la liaison métal-hydrogène. L'analyse détaillée montre que les densités de métal participant à cette structure étaient auparavant remplies dans la structure pure de métal (TiFe). La contribution de la densité d'états totale de Fe domine dans la gamme d'énergie de -4 à 1 eV qui est principalement responsable de la liaison structurale. La plupart des états anti-liants sont décrits par la densité d'états totale de Ti au-dessus de 1 eV. La contribution de la densité d'états totale de H est à peu près limitée à la plage de faible énergie de -10 à -6 eV. Les densités partielles d'états de Ti et de Fe révèlent que la densité des états 3d prédomine, comme représenté sur les figures III.19 et III.20. La réaction d'hybridation entre 3d de Fe et 1s de H est plus forte que 3d de Ti et 1s de H qui est une caractéristique très importante des composés utilisés pour

stocker l'hydrogène (Figures III.21 et III.22). Comme observé avec les hydrures de métaux de transition [63, 64], les états de métal ayant une symétrie s au site de l'hydrogène sont fortement dispersés par l'effet de potentiel de H, qui est caractérisé par des grandes décalages de phase de s. L'abaissement des états vides de métal par le potentiel d'hydrogène joue certainement un rôle dans la stabilité de l'hydruire et commande également la position de l'énergie de Fermi. Le niveau de Fermi se décale au-dessus de la vallée de la densité d'état totale de l'hydruire TiFeH.

Cependant, comme discuté ci-dessus, en raison de l'abaissement des états vides de métal par l'interaction métal-hydrogène, à moins d'un électron formé par l'atome d'hydrogène est ajouté à la partie supérieure des bandes d du métal, et le modèle protonique de bande rigide n'est pas quantitativement correct. Nous avons également remarqué une déformation importante des bandes d de métal lors de la formation de l'hydruire, une partie des états d du métal se trouvant dans la structure observée à basse énergie.

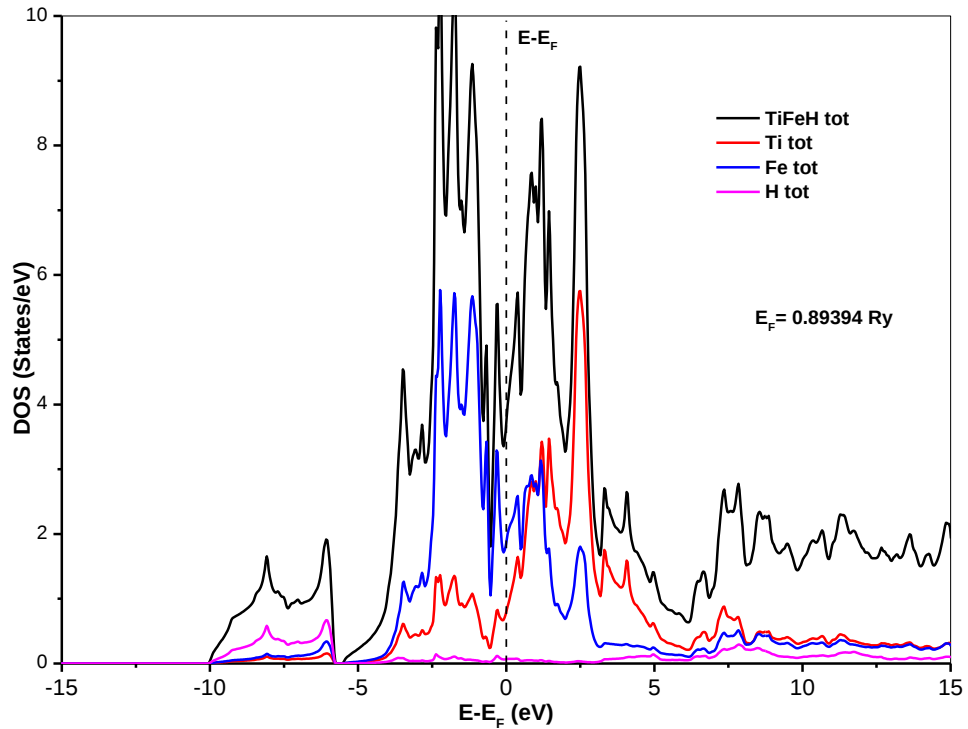


Figure III.18: Densité totale d'états de TiFeH tot, Ti tot, Fe tot et H tot de l'hydruire TiFeH.

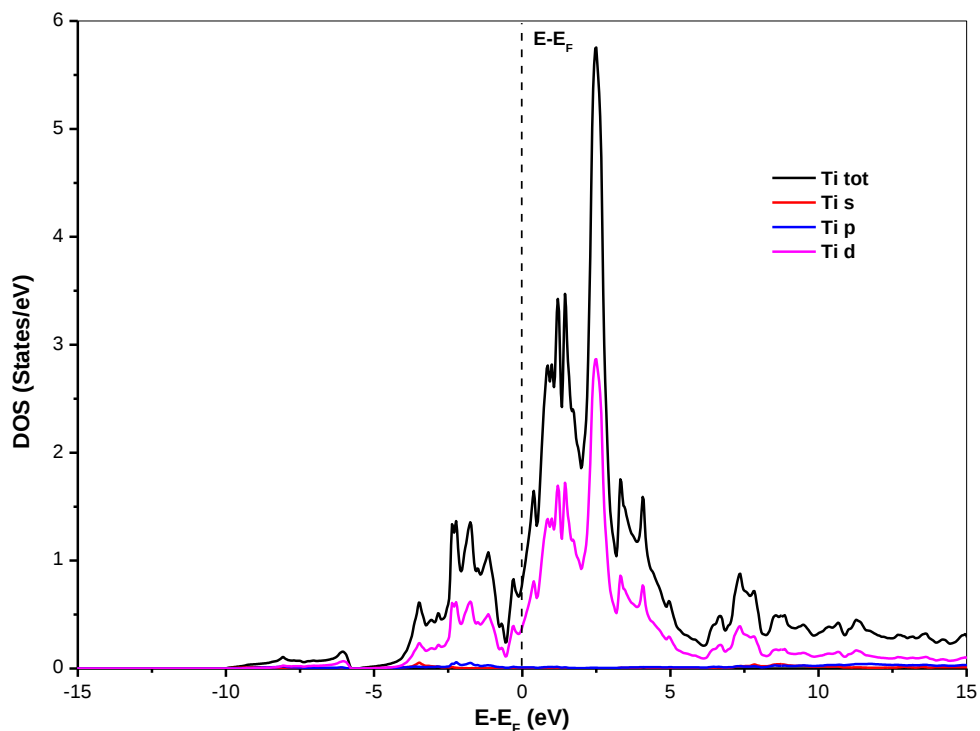


Figure III.19: Densité totale et partielle d'états de Ti tot, Ti s, Ti p et Ti d de l'hydrure TiFeH.

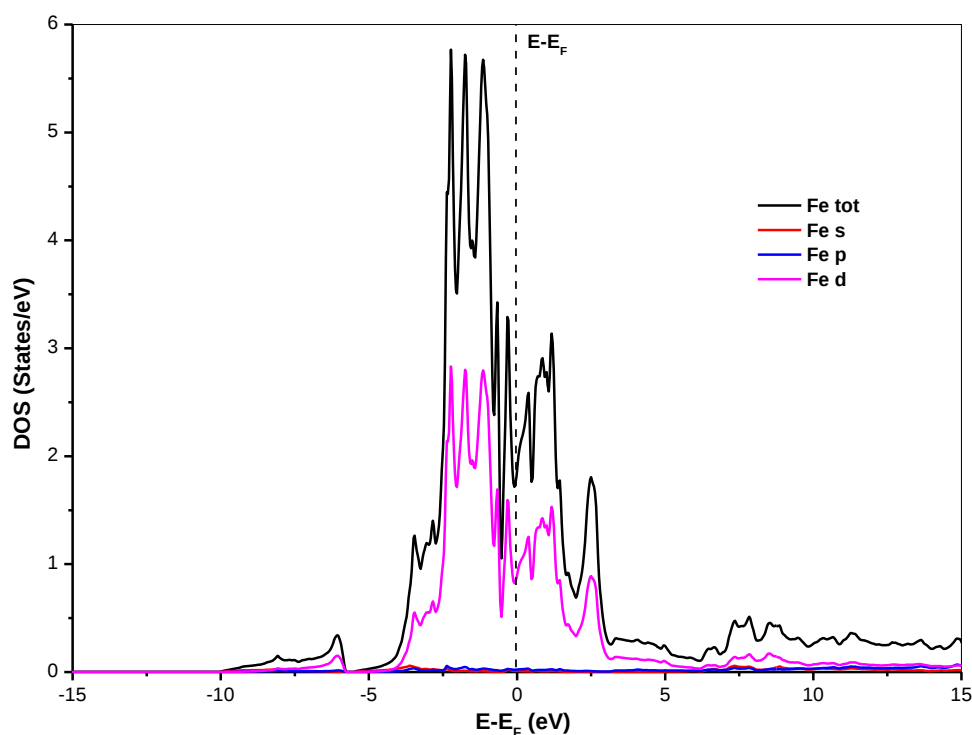


Figure III.20: Densité totale et partielle d'états de Fe tot, Fe s, Fe p et Fe d de l'hydrure TiFeH.

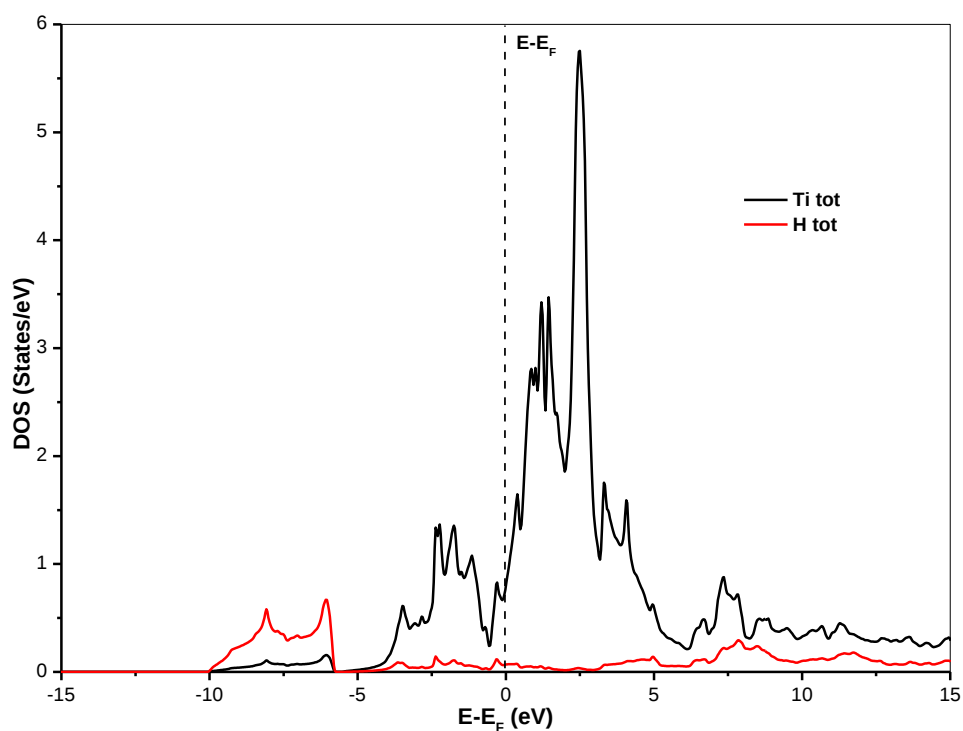


Figure III.21: Densité totale d'états de Ti tot et H tot de l'hydruire TiFeH.

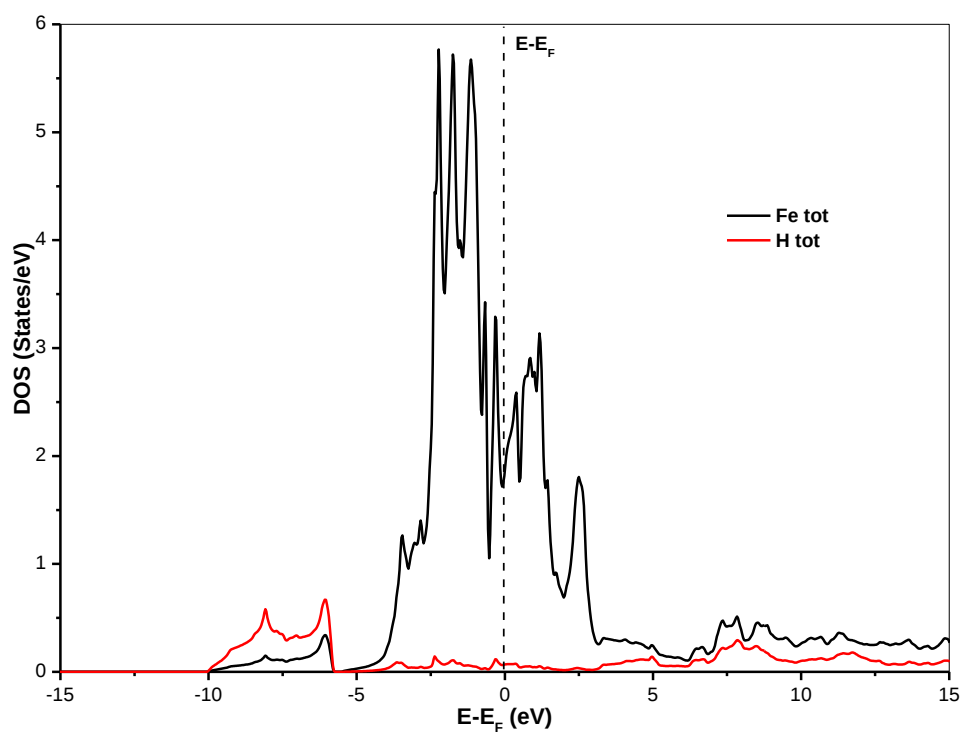


Figure III.22: Densité totale d'états de Fe tot et H tot de l'hydruire TiFeH.

III.4 Etude structurale et électronique de l'hydrure TiFeH₂

III.4.1 Détails de calcul de l'hydrure TiFeH₂

Selon la structure expérimentale donnée par la réf. [7], l'hydrure TiFeH₂ possède une structure orthorhombique de groupe spatial Cmmm (65) et des paramètres de maille $a_{\text{exp}} = 7.029 \text{ \AA}$, $b_{\text{exp}} = 6.233 \text{ \AA}$ et $c_{\text{exp}} = 2.835 \text{ \AA}$ (Figure III.23-a). La structure de l'hydrure TiFeH₂ est caractérisée par trois types de sites octaédriques : deux de type Ti₄Fe₂, occupés par les atomes d'hydrogènes H1 et H3 et un de type Ti₂Fe₄, occupé par les atomes d'hydrogène H2. Les coordonnées atomiques de la structure de TiFeH₂ sont données dans le tableau III.5. La cellule unitaire de l'hydrure TiFeH₂ contient deux atomes de titane, deux atomes de fer et quatre atomes d'hydrogène. Le réseau réciproque associé à la structure orthorhombique de TiFeH₂ qui correspond à la première zone de Brillouin est illustré dans la figure III.23-b. Les points de haute symétrie sont: $\Gamma : \pi/a (0, 0, 0)$, $H : \pi/a (1/2, 0, 0)$, $N : \pi/a (1/2, 1/2, 0)$ et $P : \pi/a (1/2, 1/2, 1/2)$.

Pour effectuer des calculs fiables, il faut optimiser le paramètre de coupure et le nombre de points k. La structure orthorhombique exige un nombre d'opérations de symétrie égale à 8 opérations. La base utilisée (LAPW) reste la même dans tous les calculs.

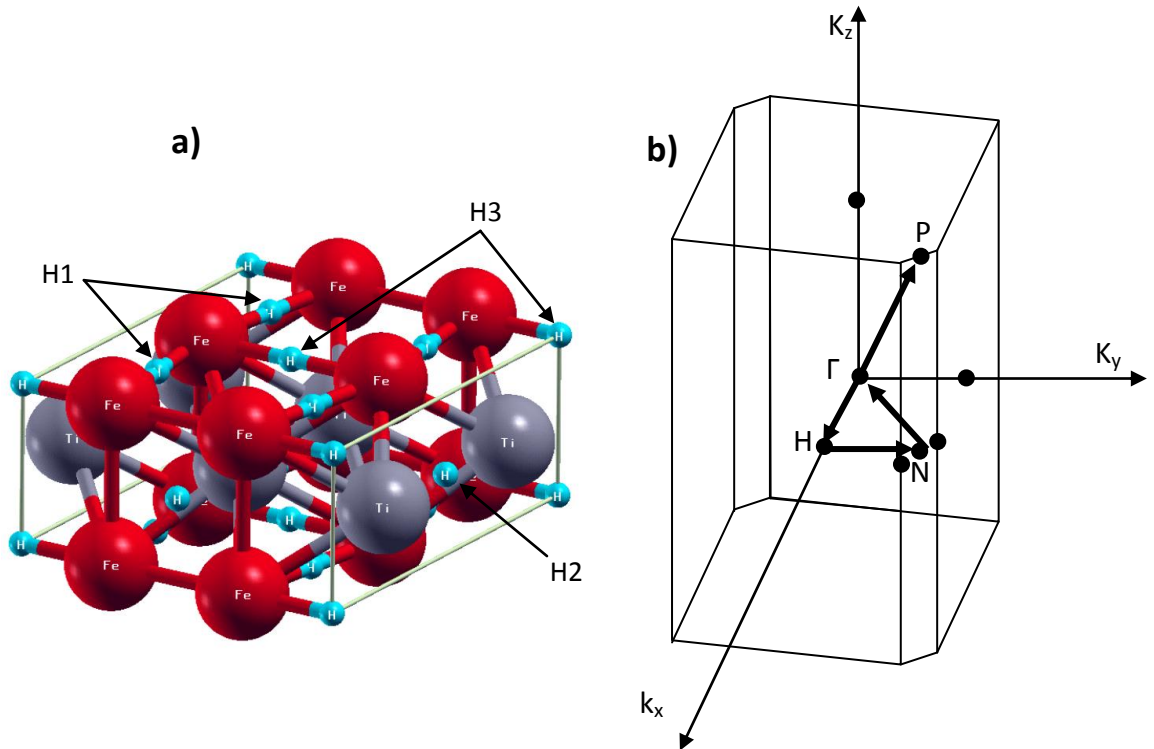


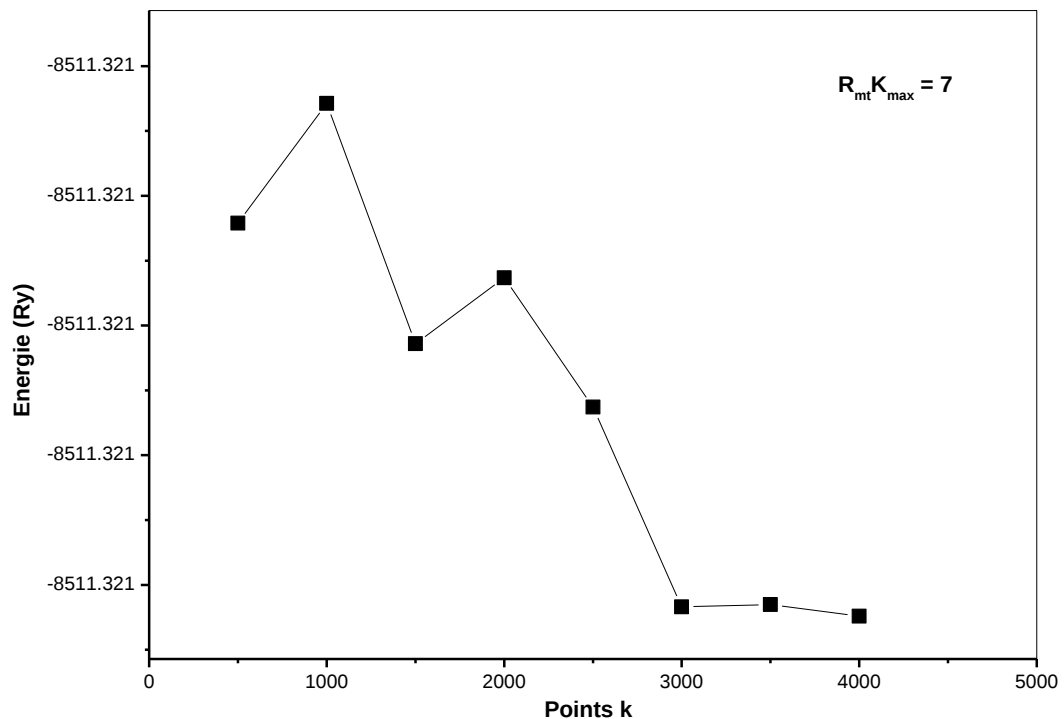
Figure III.23: Structure orthorhombique de l'hydrure TiFeH₂ (a) et sa première zone de Brillouin (b).

Tableau III.5: Coordonnées des atomes de Ti, Fe, H1, H2 et H3 dans l'hydruire TiFeH_2 .

Atome	Position de Wyckoff	Coordonnées		
		X	Y	Z
Ti	4h	0.223	0	0.5
Fe	4i	0	0.2887	0
H1	4 ^e	0.25	0.25	0
H2	2c	0.5	0	0.5
H3	2a	0	0	0

III.4.1.1 Test de convergence du nombre de points k de l'hydruire TiFeH_2

L'optimisation est systématique comme les précédentes, et la courbe de l'énergie totale de l'hydruire TiFeH en fonction du nombre de points k est donnée dans la figure III.24. Le nombre de points k optimal est 3000. Les valeurs des deux paramètres $G_{\max}$ et $I_{\max}$ sont 20 et (16 pour Ti, Fe et H1, 10 pour H2 et H3), respectivement.

**Figure III.24:** Evolution de l'énergie totale de l'hydruire TiFeH_2 en fonction du nombre de points k.

III.4.1.2 Test de convergence du paramètre de coupure $R_{mt}K_{max}$ de l'hydrure $TiFeH_2$

La figure III.25 présente la variation de l'énergie totale de l'hydrure $TiFeH_2$ en fonction du paramètre de coupure $R_{mt}K_{max}$. Cette figure montre que la valeur optimale de $R_{mt}K_{max}$ est de 9.

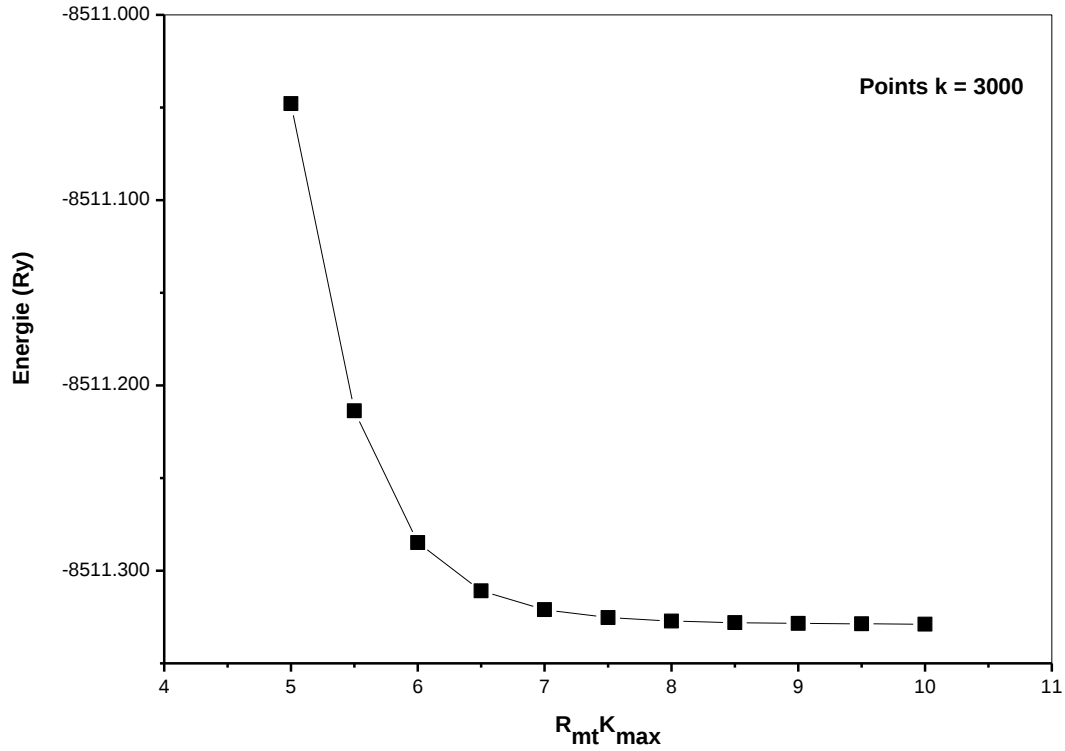


Figure III.25: Variation de l'énergie totale de l'hydrure $TiFeH_2$ en fonction de $R_{mt}K_{max}$.

III.4.2 Optimisation du volume de l'hydrure $TiFeH_2$

Pour déterminer à l'état fondamental les valeurs a , b et c des constantes de réseau de la structure orthorhombique de l'hydrure $TiFeH_2$, on a optimisé le volume (Figure III.26) selon la procédure de L. Marks [43]. On a respecté toutes les étapes systématiques de L. Marks de la même façon que dans l'hydrure $TiFeH$. Donc les paramètres de maille de l'hydrure $TiFeH_2$ sont déterminés à l'aide de trois équations qui sont :

$$a \times b \times c = 2 \times 405.2461 B^3 \quad (III.7)$$

$$c/a = c/a(0\%) = 0.403 \quad (III.8)$$

$$b/a = b/a(-1.2\%) = 0.876 \quad (III.9)$$

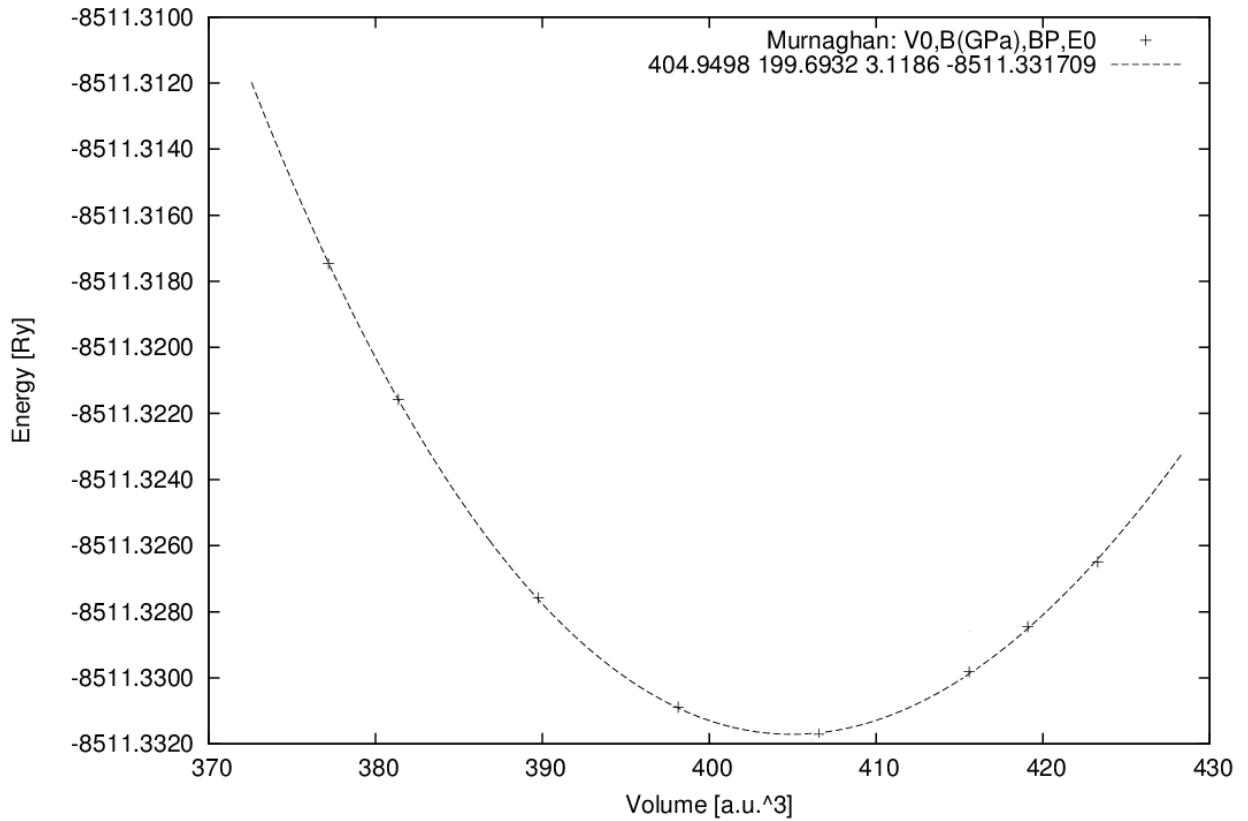


Figure III.26: Variation de l'énergie totale de l'hydrure TiFeH_2 en fonction de son volume.

Dans l'équation III.7, le facteur deux (2) est dû au volume de l'hydrure TiFeH_2 qui est égal à deux fois le volume de sa cellule unitaire. Les propriétés structurales de l'hydrure TiFeH_2 sont données dans le tableau III.6. Les valeurs des paramètres de maille de l'hydrure TiFeH_2 montrent que ces valeurs se trouvent dans l'intervalle expérimental et théorique. L'insertion de ces paramètres optimisés dans le fichier principal de structure nous permet de déterminer les propriétés électroniques.

Il y a une autre méthode pour déterminer les paramètres de maille de l'hydrure TiFeH_2 . Les étapes à suivre de cette méthode sont :

1) Calcul de minimisation de l'énergie totale de l'hydrure TiFeH_2 de quatre volumes différents en gardant le ratio A:B:C fixe dans le but de déterminer le volume d'équilibre de la cellule unitaire de cet hydrure à l'état fondamental (sans optimisation des paramètres internes). Donc on a le volume d'équilibre de la cellule unitaire de TiFeH_2 égal à :

$$V_{eq} = 405.2461 B^3 \quad (\text{III.10})$$

Tableau III.6: Paramètres du réseau, module de compression et sa dérivée B' de l'hydruire de TiFeH₂, calculés à l'équilibre comparativement aux données expérimentales et d'autres travaux si disponible.

Composé	Réf.	Méthode	Approximation	Paramètres de la cellule calculés (Å)			B (GPa)	B'
				A	B	C		
TiFeH ₂	Présent	FP-LAPW	GGA-96	6.980	6.115	2.813	199.69	3.11
	[7].	Exp.	Exp.	7.029	6.233	2.835	/	/
	[4].	Exp.	Exp.	7.041	6.234	2.828	/	/
	[48].	PAW	GGA-96	6.957	6.071	2.769	/	/
	[13].	PP-PW	GGA-99	7.123	6.302	2.819	/	/

Le volume initial (paramètres d'entrée a_{in} , b_{in} et c_{in}) de la cellule unitaire de l'hydruire TiFeH₂ correspondant au pourcentage 0 % est de 419.0464 B³.

2) Calcul du pourcentage R correspondant au volume d'équilibre V_{eq} par cette équation :

$$R = \frac{(405.2461 - 419.0464)}{419.0464} = -3.29\% \quad (\text{III.11})$$

Ensuite, les paramètres de maille correspondant au volume d'équilibre sont calculés par ces relations:

$$a_{eq} = (1 + R)^3 a_{in} \quad (\text{III.12})$$

$$b_{eq} = (1 + R)^3 b_{in} \quad (\text{III.13})$$

$$c_{eq} = (1 + R)^3 c_{in} \quad (\text{III.14})$$

3) Insertion des paramètres de maille d'équilibre de l'hydruire TiFeH₂, a_{eq} , b_{eq} et c_{eq} , dans le fichier principal de structure pour ensuite optimiser les paramètres internes c/a et b/a.

4) Calcul d'une série de ratios c/a pour le volume d'équilibre de l'hydruire TiFeH₂ (volume d'équilibre constant, ratio b/a constant). La minimisation de l'énergie totale en fonction des ratios c/a détermine le ratio c/a optimal et donc les nouveaux paramètres de maille de l'hydruire

TiFeH₂ à entrer. La courbe de l'énergie en fonction des ratios c/a est illustrée dans la figure III.27. Les paramètres à entrer dans les calculs suivants (optimisations de ratio b/a) correspondent, selon la courbe, au pourcentage de c/a (0 %).

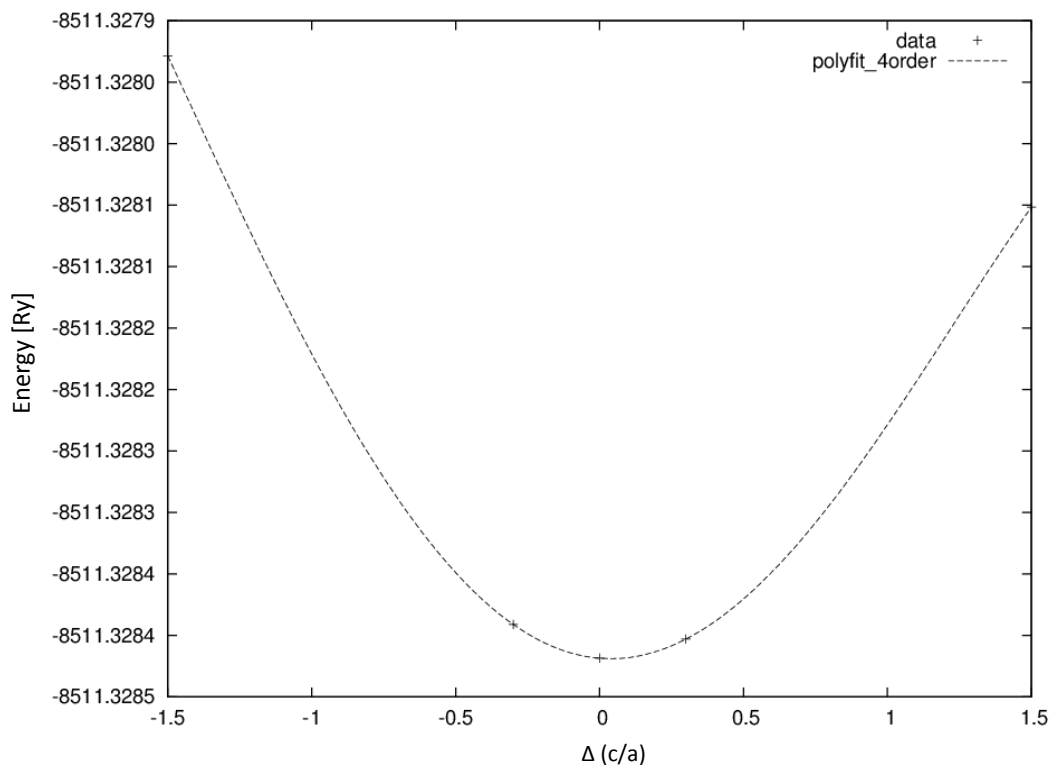


Figure III.27: Variation de l'énergie totale de l'hydruire TiFeH₂ en fonction des ratios c/a .

5) Insertion des nouveaux paramètres de maille de l'hydruire TiFeH₂ correspondant au ratio c/a optimal dans le fichier principal de structure pour ensuite optimiser les paramètres internes b/a .

6) Calcul d'une série de ratios b/a pour le volume d'équilibre et positions optimisées c/a (0 %) de l'hydruire TiFeH₂ (volume d'équilibre constant, ratio c/a constant au ratio optimisé c/a (0 %)). La minimisation de l'énergie totale en fonction des ratios b/a détermine le ratio b/a optimal et donc les nouveaux paramètres de maille de l'hydruire TiFeH₂ à entrer dans le fichier principal de structure. Ces paramètres correspondent au pourcentage de b/a (-1.2 %). Enfin, le fichier principal de structure est construit et utilisé pour calculer les propriétés électroniques.

Pour l'hydruire TiFeH₂, la plus courte distance interatomique dans la structure (voir le tableau III.7) est celle de Fe-H1=1.761 Å, en bon accord avec la distance expérimentale de 1.774 Å [7]. On a également observé que les distances Fe-H sont plus petites que celles de Ti-H quel que soit le type de sites octaédriques de l'atome d'hydrogène. La faible longueur de la liaison entre le fer et l'hydrogène montre que l'interaction Fe-H (en particulier Fe-H1) est la plus forte dans cette structure.

Tableau III.7: Distances interatomiques de l'hydruure TiFeH_2 .

Distance	Réf. [7]. (Å)	Calculs presents (Å)
Fe-H1	1.774	1.7610
Fe-H2	1.935	1.9099
Fe-H3	1.800	1.7654
Ti-H1	2.115	2.0859
Ti-H2	1.951	1.9335
Ti-H3	2.111	2.0979
H1-H3	2.349	2.3199

III.4.3 Structure de bande de l'hydruure TiFeH_2

La figure III.28 révèle la structure de bande de l'hydruure TiFeH_2 . L'hydruure a un caractère métallique à cause de l'absence de gap et les orbitales peuvent traverser le niveau de Fermi. L'augmentation dans le nombre des atomes dans la cellule unitaire de l'hydruure TiFeH_2 (deux atomes de Ti, deux atomes de Fe et quatre atomes de H) conduit à une augmentation du nombre des bandes d'énergie dans la première zone de Brillouin. La symétrie moindre de l'hydruure TiFeH_2 comparée à celle de TiFeH conduit également à une levée de dégénérescences des bandes d'énergies.

III.4.4 Densité électronique de l'hydruure TiFeH_2

L'hydruure intermétallique TiFeH_2 est un hydruure intermédiaire constitué de deux éléments, le titane (élément de type A) formant les hydruures stables et le fer (élément de type B) formant les hydruures non stables. La distribution de charge électronique sur les plans $(00\bar{1})$ $(0\bar{1}0)$ $(\bar{1}00)$ et (002) montre une densité électronique assez élevée le long de la liaison entre les atomes H et Fe. La tendance électronique selon la direction Fe-H indique une distribution de charge anisotrope autour des sites atomiques. On observe l'absence de la densité électronique selon la direction Ti-H. Ce résultat indique clairement que l'atome d'hydrogène exhibe une affinité plus large avec le fer qu'avec le titane. Nous savons que le titane a une affinité plus large avec l'hydrogène que celle du fer dans le système binaire métal-hydrogène. En conséquence, la liaison Fe-H devient une caractéristique importante dans les applications utilisées pour stocker l'hydrogène. Des résultats similaires sont également trouvés pour d'autres composés dans lesquels l'hydrogène est stocké [61, 62].

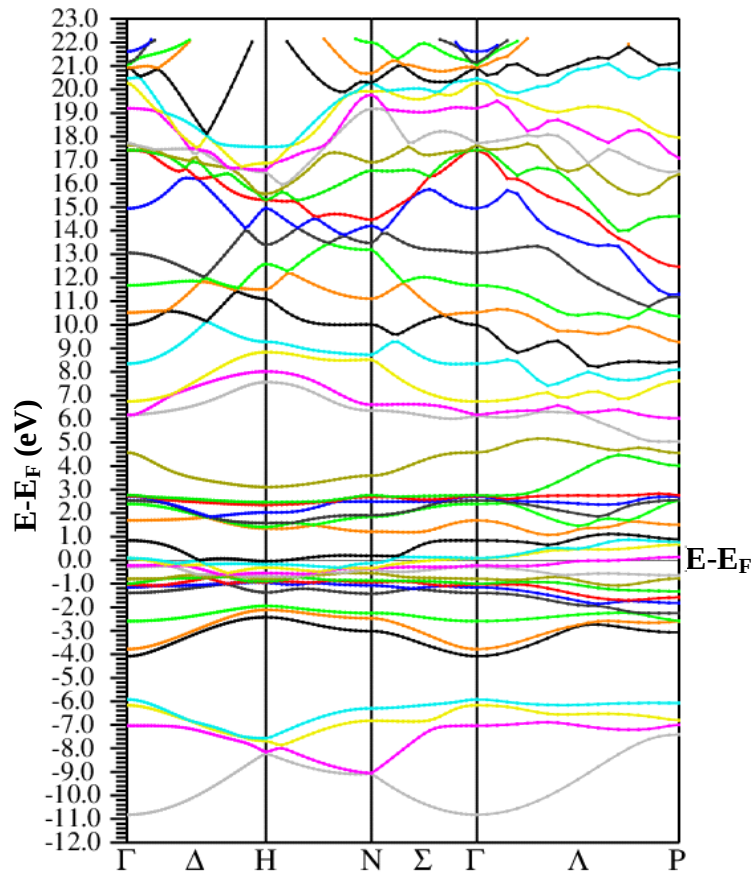


Figure III.28: Structure de bande de l'hydrure TiFeH_2 .

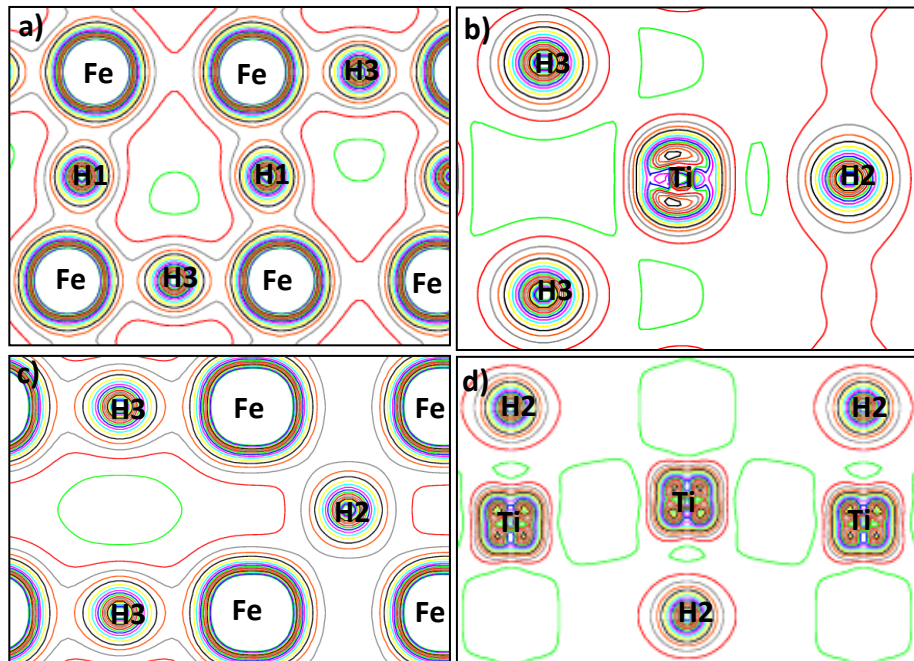


Figure III.29: Densité de charge sur les plans a) $(00\bar{1})$, b) $(0\bar{1}0)$, c) $(\bar{1}00)$ et d) (002) de l'hydrure TiFeH_2 .

III.4.5 Densité d'états de l'hydrure TiFeH_2

La densité totale et partielle d'états de l'hydrure TiFeH_2 est montrée sur les figures III.30 à III.34. L'énergie de Fermi est normalisée à zéro pour toutes les figures. On remarque qu'il existe un ensemble séparé de deux parties en commençant à -11 eV qui correspond aux structures de bandes (Figure III.28). Pour étudier les interactions d'hybridation de l'hydrure TiFeH_2 , les analyses DOS totale et partielle de Ti (tot, s, p et d), Fe (tot, s, p et d) et H (1s) sont présentées sur les figures III.31 et III.32. Le niveau de Fermi de l'hydrure TiFeH_2 se trouve à la valeur de $E_F = 0,87047$ Ry qui est inférieur à celui de TiFeH . La bande de valence au-dessous du niveau de Fermi dans l'intervalle d'énergie (-4 – 0 eV) est fortement dominée par les orbitales Fe 3d, tandis que la contribution des orbitales de Ti 3d est petite (Figure III.30). Les contributions des orbitales Fe (s et p), Ti (s et p), et H 1s sont presque nulles dans cet intervalle. L'intervalle à basse énergie (-11 – -5.8 eV) montre une interaction d'hybridation forte notamment entre les orbitales de Fe 3d et celles de H 1s, alors que les interactions entre Ti 3d-H 1s et Ti 3d-Fe 3d sont faibles (Figures III.33 et III.34). Donc le fer est le collecteur principal de la liaison comme montré dans l'étude de Papaconstantopoulos [65]. La bande de conduction au-dessus du niveau de Fermi montre que les contributions des orbitales de Ti sont principales. Ces orbitales de Ti qui sont des orbitales anti-liantes ne participent pas à la liaison. Il existe aussi des orbitales de fer anti-liantes mais de façon moindre que celles liantes.

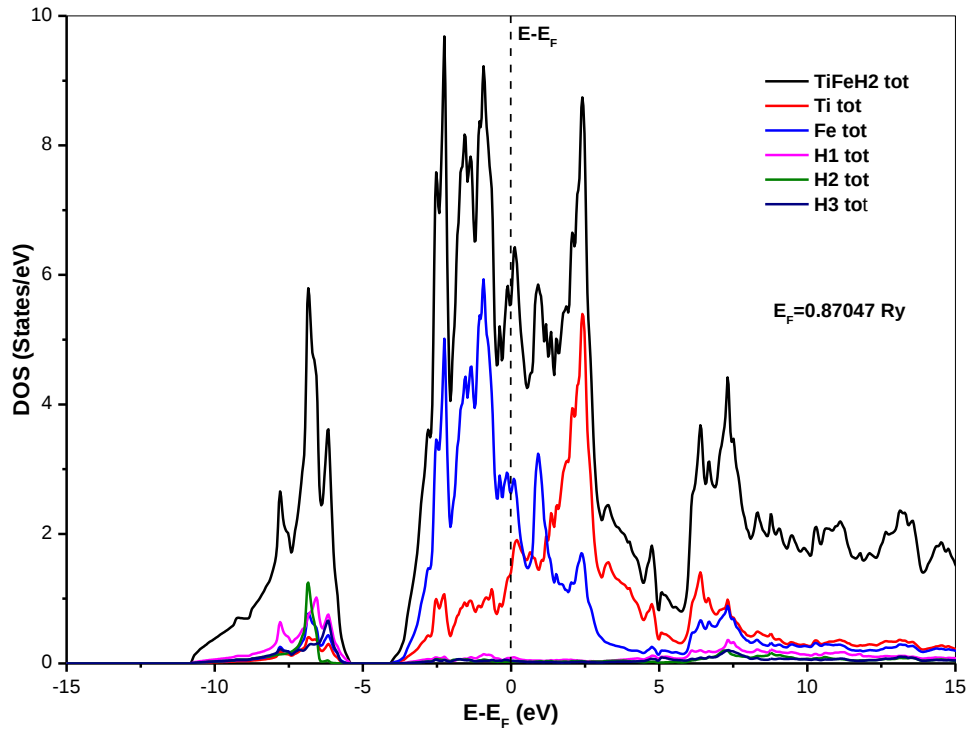


Figure III.30: Densité totale d'états de TiFeH_2 tot, Ti tot, Fe tot, H1 tot, H2 tot et H3 tot. de l'hydrure TiFeH_2 .

Le nombre d'atomes d'hydrogène de l'hydruire TiFeH_2 est plus grand que celui de TiFeH dans la cellule unitaire ce qui influe sur l'abaissement des états vides du métal par le potentiel créé par l'hydrogène et donc sur la stabilité de l'hydruire TiFeH_2 .

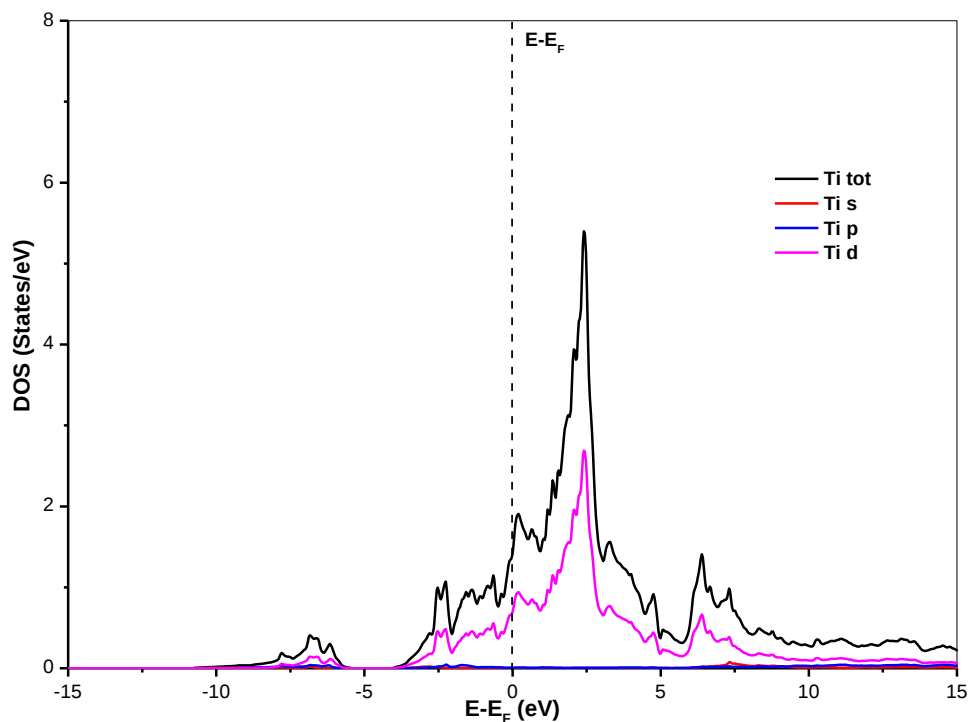


Figure III.31: Densité totale et partielle d'états de Ti tot, Ti s, Ti p et Ti d de l'hydruire TiFeH_2 .

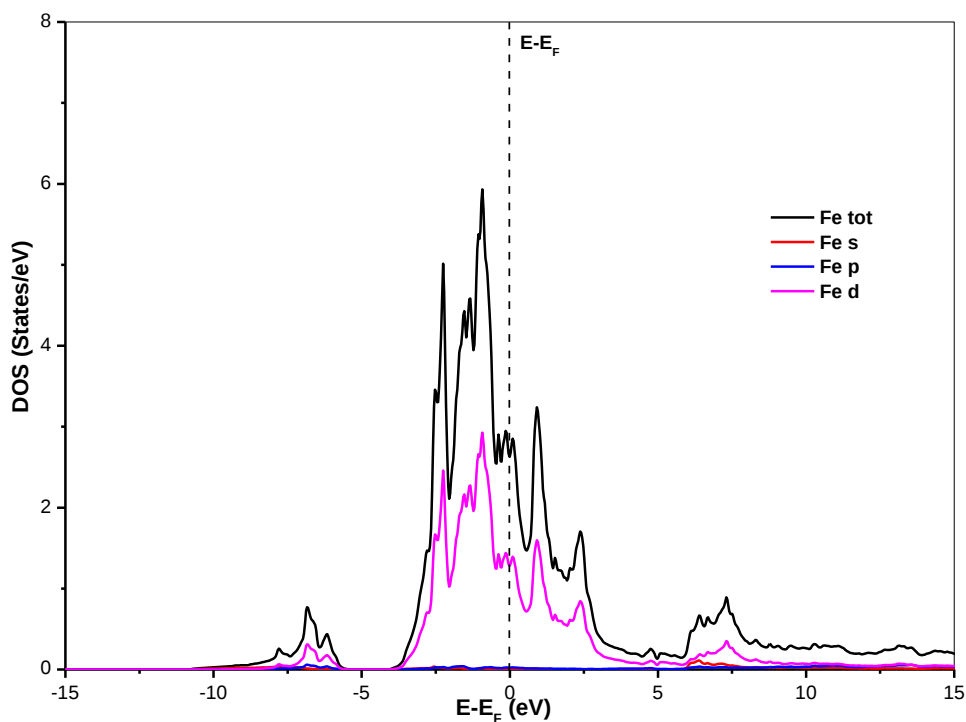


Figure III.32: Densité totale et partielle d'états de Fe tot, Fe s, Fe p et Fe d de l'hydruire TiFeH_2 .

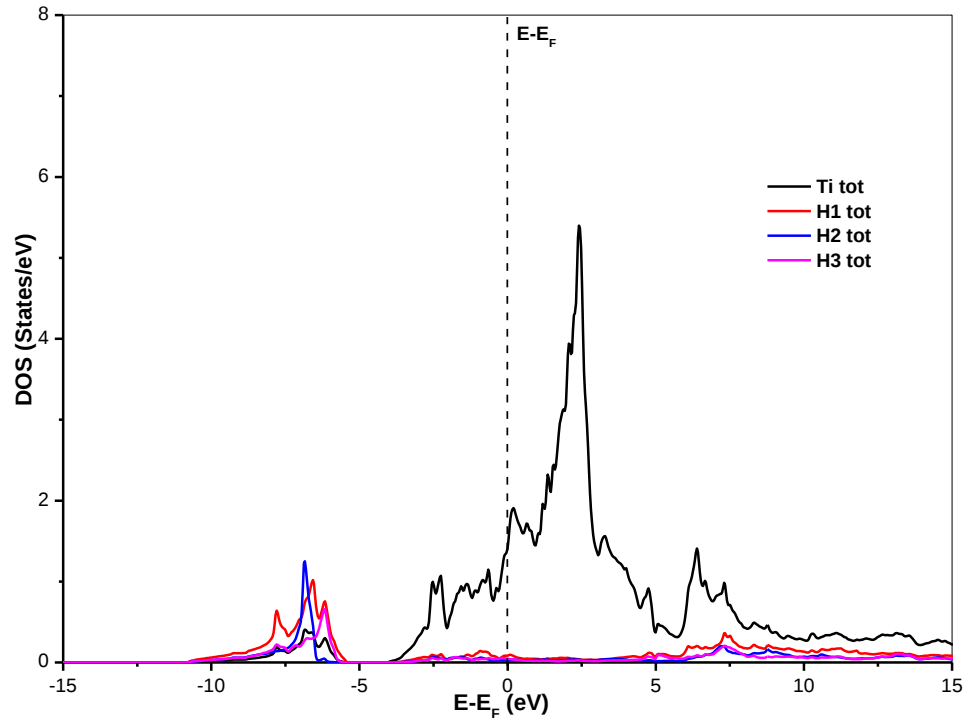


Figure III.33: Densité totale d'états de Ti tot, H1 tot, H2 tot et H3 tot de l'hydrure TiFeH_2 .

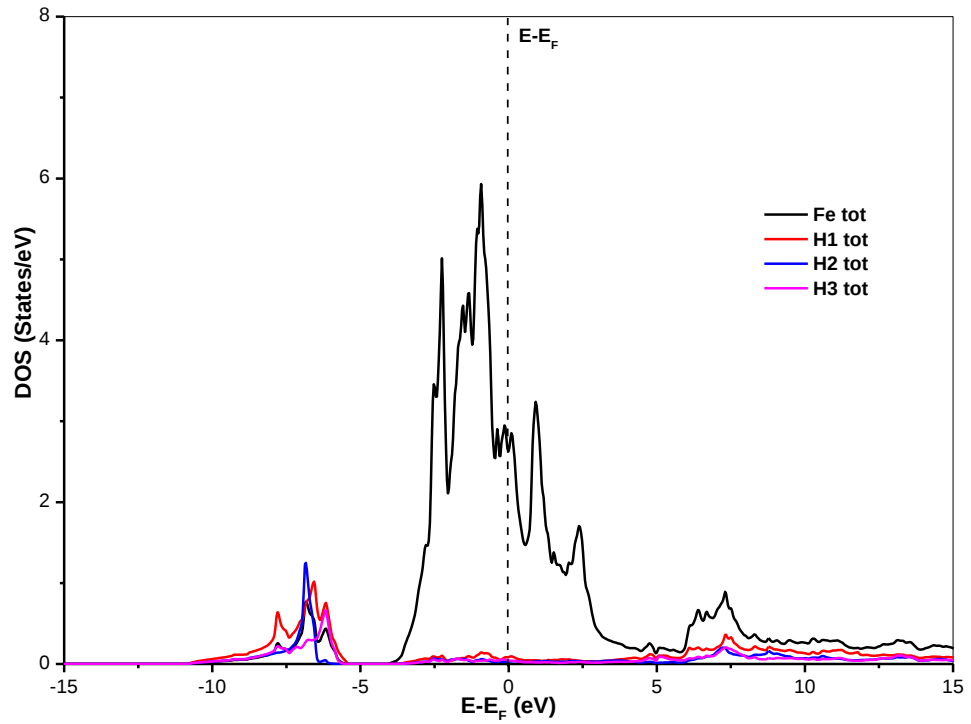


Figure III.34: Densité totale d'états de Fe tot, H1 tot, H2 tot et H3 tot de l'hydrure TiFeH_2 .

III.5 Etude structurale et électronique de l'hydruire TiFeH_4

III.5.1 Détails de calcul de l'hydruire TiFeH_4

Nous nous sommes basés sur la structure présentée par la réf. [13] où l'hydruire de TiFeH_4 possède une structure tétragonale et un groupe spatial $P4/mmm$ (123) (Figure III.34-a). Cette structure a une coordination métallique autour de l'atome d'hydrogène différente de celle des hydrures TiFeH et TiFeH_2 . L'hydrogène possède une coordination tétraédrique de deux atomes de Fe et deux atomes de Ti. Les positions atomiques de la structure de l'hydruire TiFeH_4 sont présentées dans le tableau III.8. La cellule unitaire de l'hydruire TiFeH_4 est constituée d'un atome de titane, d'un atome de fer et de quatre atomes d'hydrogène. La figure III.34-b présente le réseau réciproque associé à la structure tétragonale de TiFeH_4 correspondant à la première zone de Brillouin. Les points de haute symétrie sont: $\Gamma : \pi/a (0, 0, 0)$, $X : \pi/a (1/2, 0, 0)$, $M : \pi/a (1/2, 1/2, 0)$ et $R : \pi/a (1/2, 1/2, 1/2)$.

La structure tétragonale de TiFeH_4 exige un nombre d'opérations de symétrie égal à 16. Au début, il faut optimiser le paramètre de coupure et le nombre de points k pour améliorer la précision de calcul. La base efficace et non polarisée utilisée dans ces calculs est celle de LAPW.

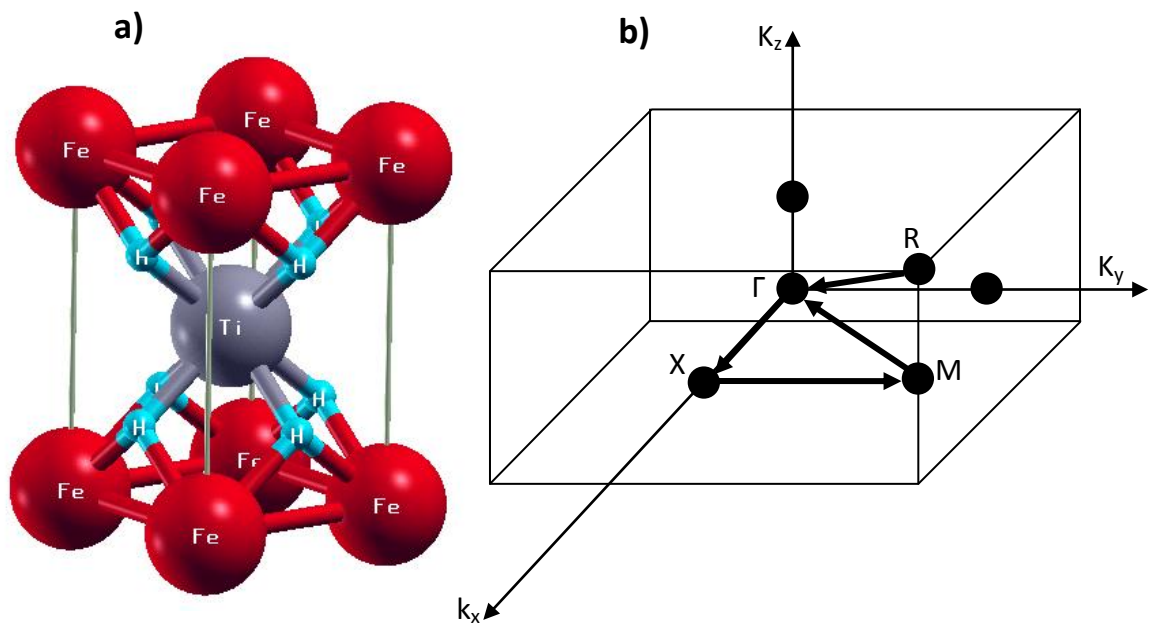


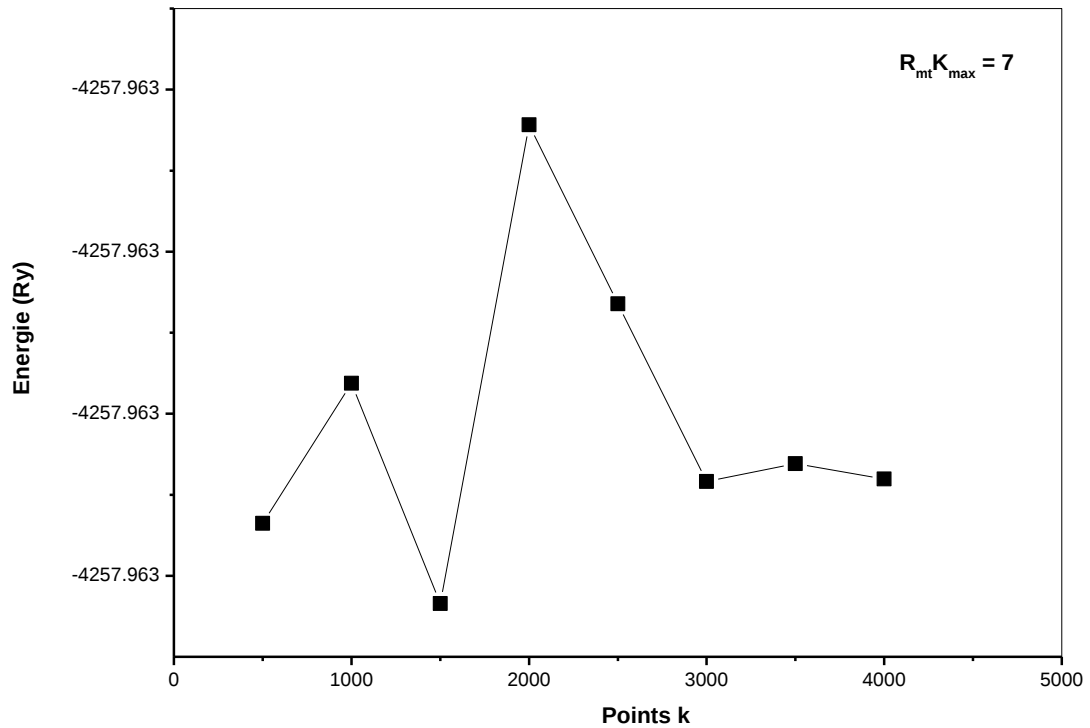
Figure III.35: Structure tétragonale de TiFeH_4 (a) et sa première zone de Brillouin (b).

Tableau III.8: Coordonnées des atomes de Ti, Fe et H dans l'hydruire TiFeH_4 .

Atome	Position de Wyckoff	Coordonnées		
		X	Y	Z
Ti	1d	0.5	0.5	0.5
Fe	1a	0	0	0
H	4i	0	0.5	0.25

III.5.1.1 Test de convergence du nombre de points k de l'hydruire TiFeH_4

De la même façon que précédemment, l'optimisation du nombre de points k est effectuée et la variation de l'énergie totale de l'hydruire TiFeH_4 en fonction du nombre de points k est illustrée dans la figure III.35. Le nombre optimal de points k s'avère être 3000. Les paramètres $G_{\max}$ et $l_{\max}$ sont 20 et (6 pour Ti et Fe, 16 pour H), respectivement.

**Figure III.36:** Evolution de l'énergie totale de l'hydruire TiFeH_4 en fonction du nombre de points k.

III.5.1.2 Test de convergence du paramètre de coupure $R_{mt}K_{max}$ de l'hydrure $TiFeH_4$

L'évolution de l'énergie totale de l'hydrure $TiFeH_4$ en fonction du paramètre de coupure $R_{mt}K_{max}$ est montrée dans la figure III.36. Selon cette figure, la valeur optimale de $R_{mt}K_{max}$ est de 9. Au-delà de cette valeur aucune amélioration n'a été remarquée.

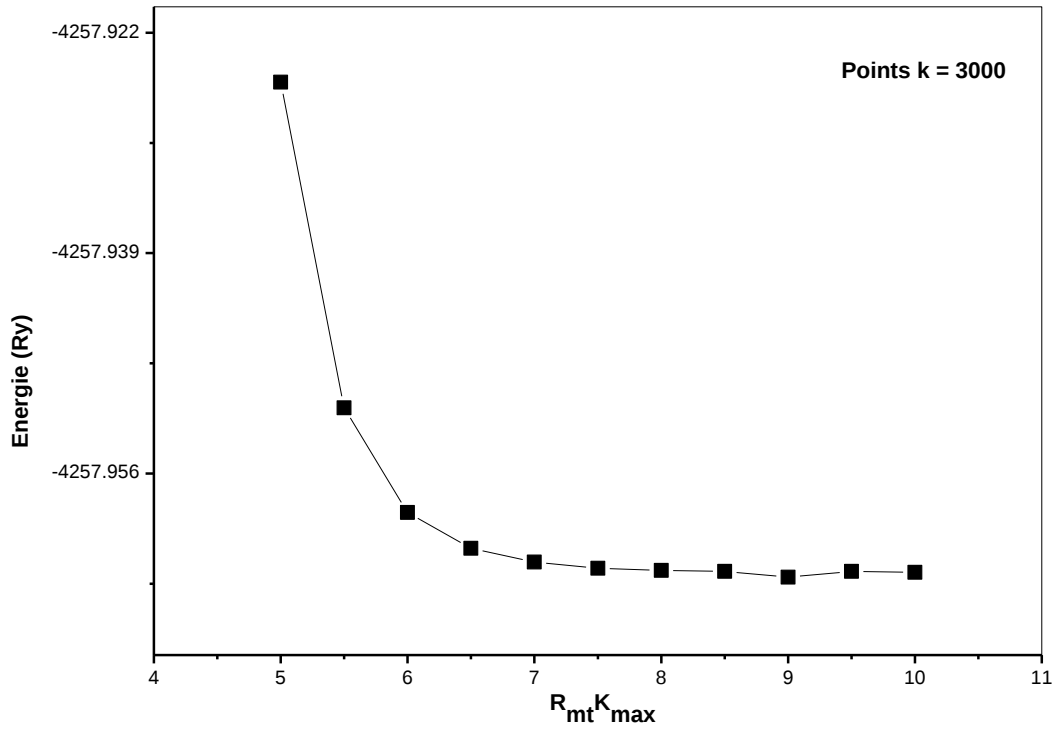


Figure III.37: Variation de l'énergie totale de l'hydrure $TiFeH_4$ en fonction $R_{mt}K_{max}$.

III.5.2 Optimisation de volume de l'hydrure $TiFeH_4$

La détermination à l'état fondamental des paramètres de maille de l'hydrure $TiFeH_4$ est facile à cause de sa structure cristalline. La structure tétragonale de l'hydrure $TiFeH_4$ exige deux degrés de liberté à déterminer. Un degré de liberté peut être déterminé par l'optimisation de volume à l'état fondamental en gardant le ratio A:B:C fixe comme signalé dans la figure III.37 (sans optimisation des paramètres internes). Le volume d'équilibre de la cellule unitaire de $TiFeH_4$ égale donc :

$$V_{eq} = a_{eq}^2 \times c_{eq} = 254.7081 B^3 \quad (III.15)$$

On peut calculer les paramètres de maille d'équilibre de l'hydruire TiFeH_4 a_{eq} , a_{eq} et c_{eq} en utilisant de la même manière les équations de III.11 à III.14 puis en les insérant dans le fichier principal de structure pour ensuite optimiser le paramètre interne c/a (l'autre degré de liberté). Pour déterminer ce paramètre, on a effectué une série de ratios c/a pour le volume d'équilibre de l'hydruire TiFeH_4 . La minimisation de l'énergie totale en fonction des ratios c/a donne le ratio c/a optimisé et donc les nouveaux paramètres de l'hydruire TiFeH_4 . Ces paramètres correspondent au pourcentage 0 % de c/a . Le fichier principal de structure est donc construit par ces paramètres pour calculer les propriétés électroniques. Le tableau III.9 présente les propriétés structurales de l'hydruire TiFeH_4 . On remarque que les paramètres de maille de l'hydruire TiFeH_4 sont proches à ceux trouvés par la réf. [13].

Les distances interatomiques de l'hydruire TiFeH_4 sont mentionnées dans le tableau III.10. On remarque que les distances entre le fer et l'hydrogène et entre le titane et l'hydrogène sont égales. Cette distance identique indique que l'interaction entre Fe-H et Ti-H est probablement similaire.

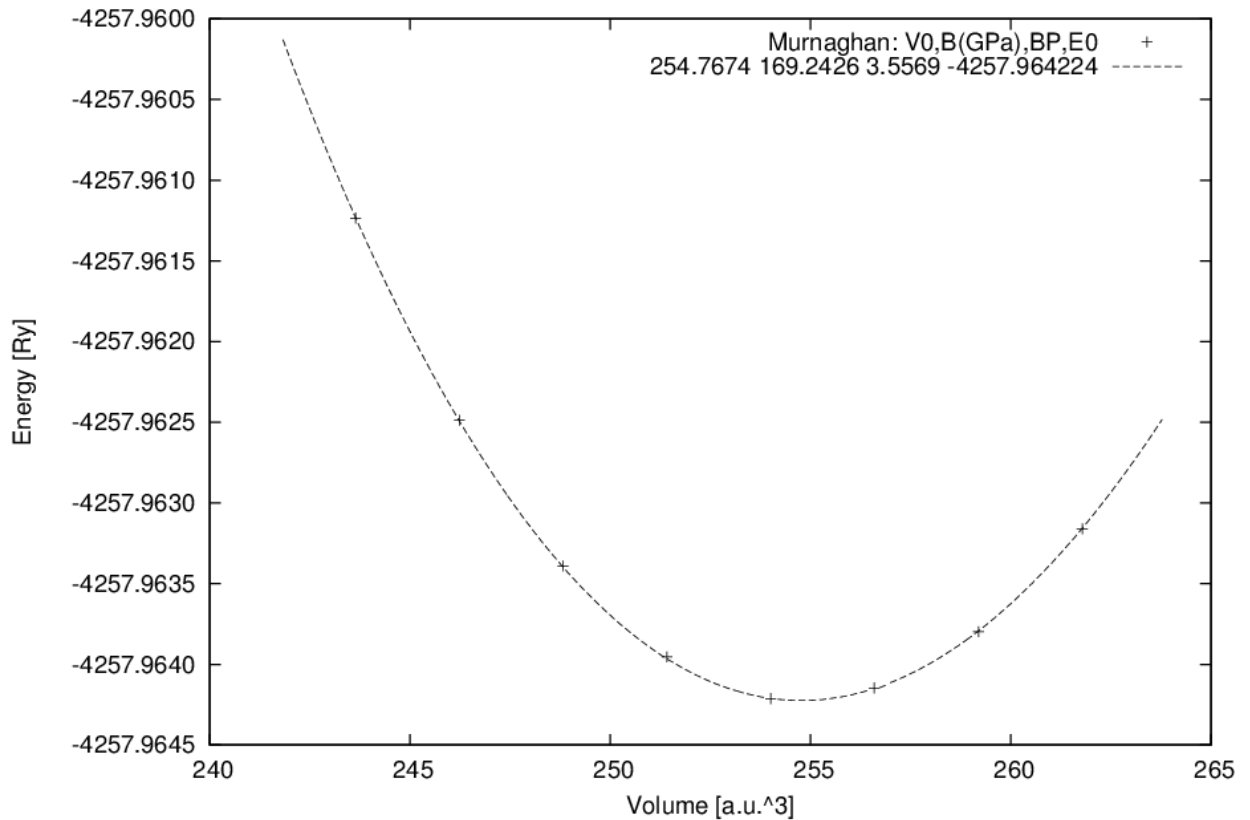


Figure III.38: Variation de l'énergie totale de l'hydruire TiFeH_4 en fonction de son volume.

Tableau III.9: Paramètres du réseau, module de compression et sa dérivée B' de l'hydruire TiFeH₄, calculés à l'équilibre comparativement à ceux de la réf. [13] si disponible.

Composé	Réf.	Méthode	Approximation	Paramètres de la cellule calculés (Å)			B (GPa)	B'
				A	B	C		
TiFeH ₄	Présent	FP-LAPW	GGA-96	2.903	2.903	4.477	169.24	3.55
	[13].	PP-PW	GGA-99	2.927	2.927	4.523	/	/

Tableau III.10: Distances interatomiques de l'hydruire TiFeH₄.

Distance	Réf. [13]. (Å)	Calculs présents (Å)
Fe-H	1.8494	1.8332
Ti-H	1.8494	1.8332
H-H	2.0697	2.0529

III.5.3 Structure de bande de l'hydruire TiFeH₄

La figure III.38 de la structure de bande de l'hydruire TiFeH₄ montre que cet hydruire possède un caractère métallique car les orbitales traversent le niveau de Fermi. Le volume de la cellule unitaire de l'hydruire TiFeH₄ est plus grand que celui des hydrures TiFeH et TiFeH₂. On peut calculer le rapport R de la variation de volume de la cellule unitaire des hydrures de TiFeH, TiFeH₂ et TiFeH₄ par rapport l'alliage TiFe par ces relations:

$$R(\text{TiFeH}) = \left(\frac{\frac{381.99398}{2} - 174.99609}{174.99609} \right) = 9.14\% \quad (\text{III.16})$$

$$R(\text{TiFeH}_2) = \left(\frac{\frac{419.04635}{2} - 174.99609}{174.99609} \right) = 19.73\% \quad (\text{III.17})$$

$$R(\text{TiFeH}_4) = \left(\frac{254.70951 - 174.99609}{174.99609} \right) = 45.55\% \quad (\text{III.18})$$

On remarque que l'insertion d'atomes d'hydrogène supplémentaires contribue à une augmentation du volume de la cellule unitaire de l'hydruire TiFeH₄ comparativement aux hydrures TiFeH et de TiFeH₂ conduisant à une augmentation du nombre de bandes d'énergie dans la première zone de Brillouin (Figure III.38).

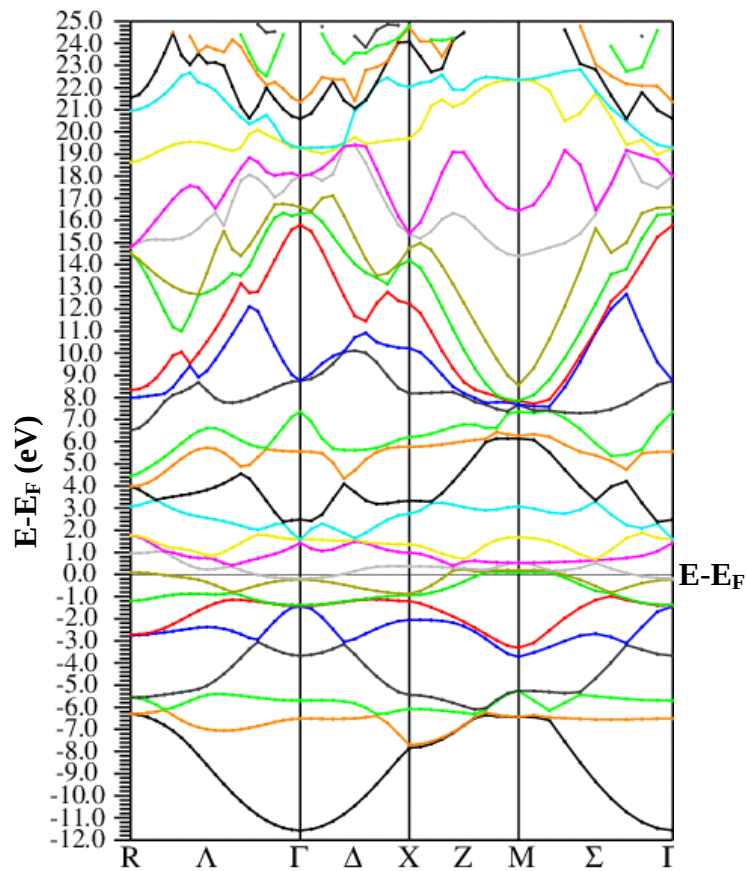


Figure III.39: Structure de bande de l'hydrure TiFeH_4 .

III.5.4 Densité électronique de l'hydrure TiFeH_4

La figure III.40 montre la distribution de charge électronique sur les plans $(\bar{1}00)$ et (200) de l'hydrure TiFeH_4 . On observe qu'il y a une tendance électronique dans la direction atomique Fe-H différente de celle dans la direction Ti-H. La distribution de charge dans la direction Fe-H est assez élevée et anisotrope autour des sites atomiques Fe et H. Dans la direction Ti-H, la distribution de charge paraît moindre. Malgré que l'affinité du titane à l'hydrogène soit plus grande que celle du fer à l'hydrogène et que les distances interatomiques entre Fe-H et Ti-H soient égales, la tendance électronique se trouve dans la direction Fe-H. En conséquence, la liaison entre le fer et l'hydrogène n'est donc pas un problème de géométrie du réseau. Ce type de liaison est utilisé dans le but de stocker l'hydrogène dans les matériaux.

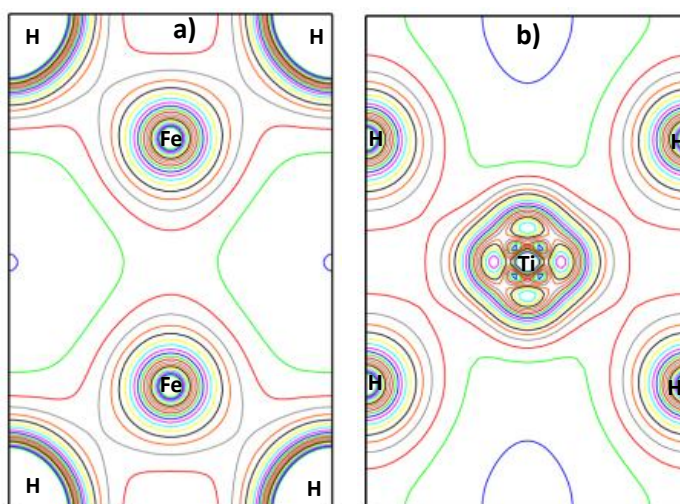


Figure III.40: Densité de charge sur les plans a) $(\bar{1}00)$ et b) (200) de l'hydrure TiFeH_4 .

III.5.5 Densité d'états de l'hydrure TiFeH_4

La densité totale d'états de TiFeH_4 , Ti, Fe, H de l'hydrure TiFeH_4 est illustré dans la figure III.41. Comme remarqué dans cette figure, la contribution des orbitales liantes de Fe est principale dans la gamme d'énergie $(-4 - 0 \text{ eV})$ tandis que la contribution des orbitales anti-liantes de Ti est principale dans bande de conduction. Les orbitales liantes de l'hydrogène dominant dans l'intervalle à basse énergie $(-12 - -2.5 \text{ eV})$. Le niveau de Fermi prend la valeur $E_F = 0,67216 \text{ Ry}$, qui est inférieure à celles de l'hydrure TiFeH et de l'hydrure TiFeH_2 . L'analyse totale et partielle d'états de titane et de fer montre que l'orbitale d est la principale par rapport aux orbitales s et p (Figures III.42 et III.43). Dans l'intervalle à basse énergie $(-12 - -2.5 \text{ eV})$, la contribution du fer à l'interaction avec l'hydrogène est supérieure à celle du titane (Figures III.44 III.45). Le nombre des atomes d'hydrogène dans la cellule unitaire de l'hydrure TiFeH_4 est supérieur à ceux des hydrures TiFeH et TiFeH_2 , ce qui influe sur la déformation de la bande d de métal et sur l'abaissement d'états vides de métal. Par conséquent, l'abaissement d'états vides de métal créé par le potentiel produit par le nombre important d'atomes d'hydrogène réduit la stabilité dans l'hydrure TiFeH_4 .

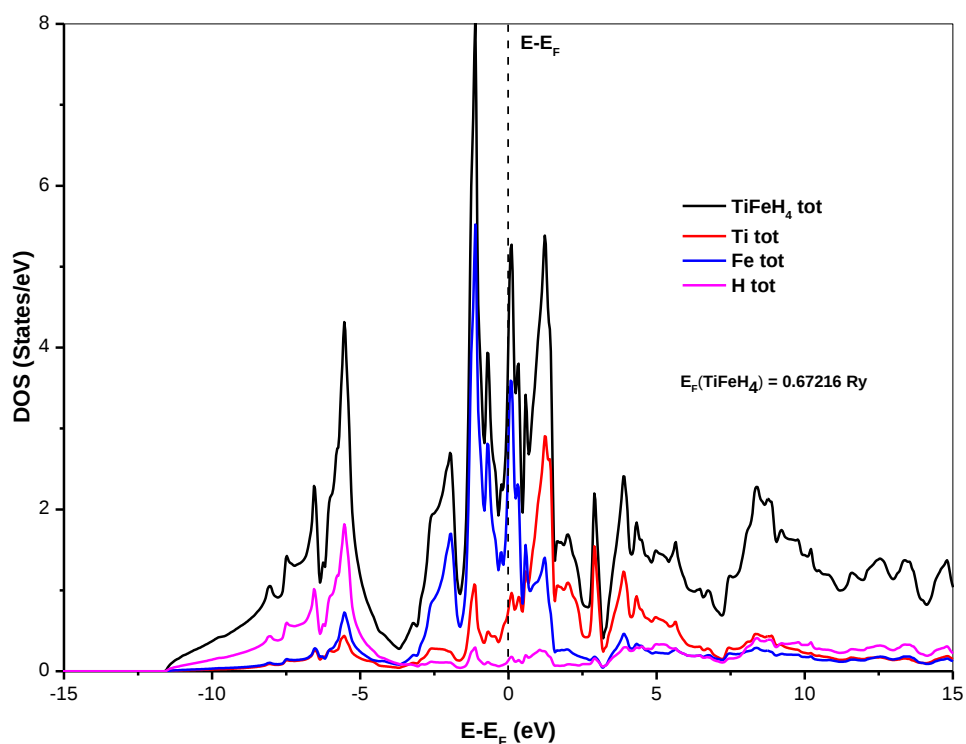


Figure III.41: Densité totale d'états de TiFeH₄ tot, Ti tot, Fe tot et H tot de l'hydruure TiFeH₄.

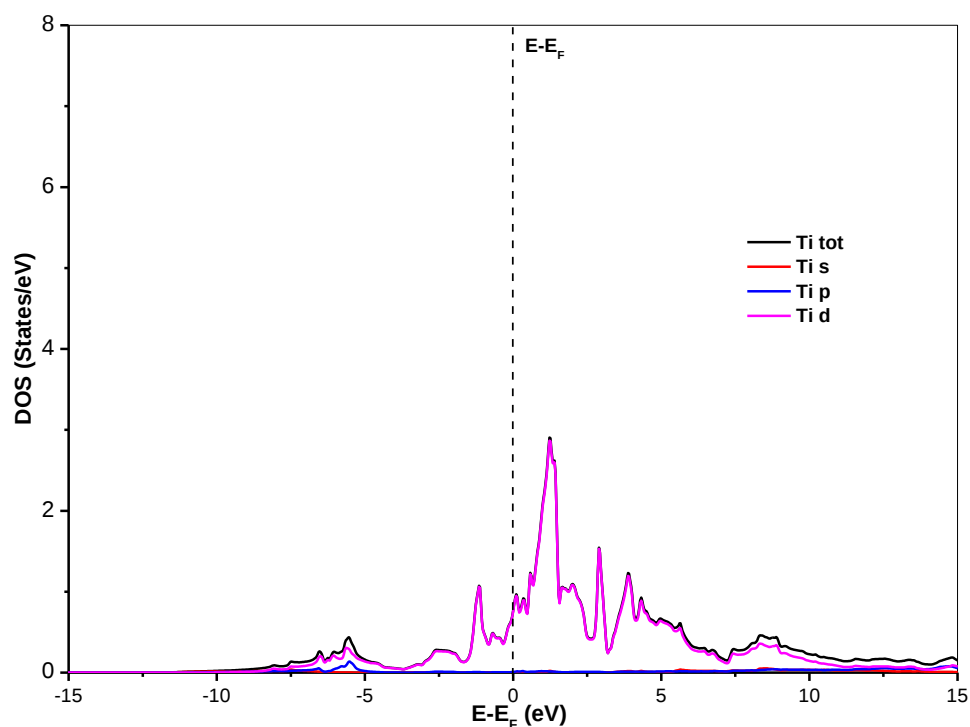


Figure III.42: Densité totale et partielle d'états de Ti tot, Ti s, Ti p et Ti d de l'hydruure TiFeH₄.

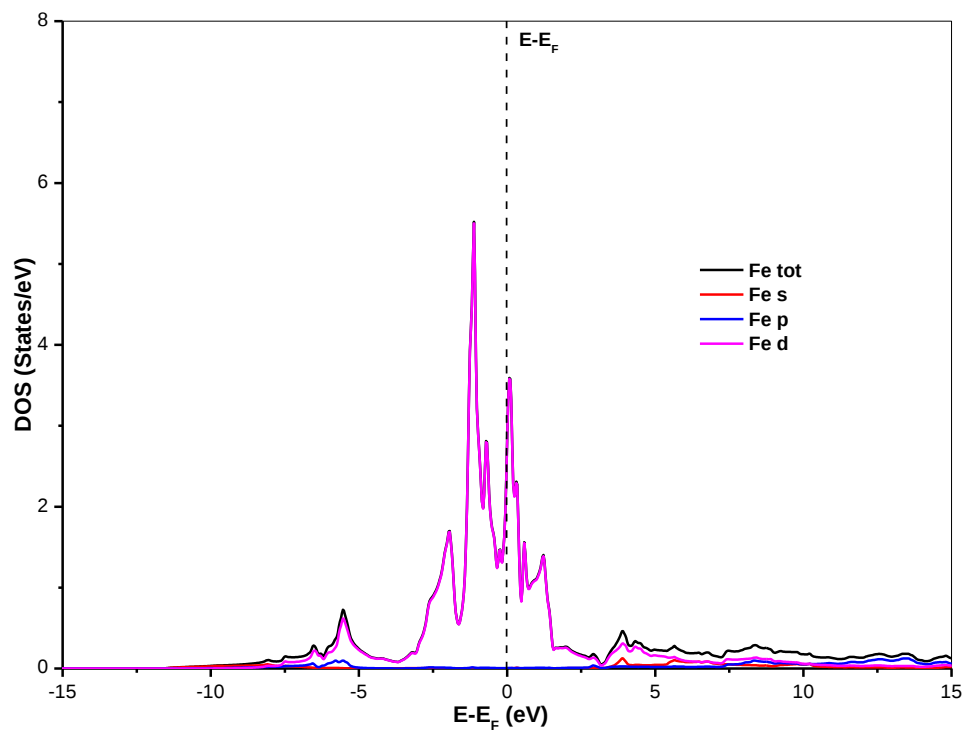


Figure III.43: Densité totale et partielle d'états de Fe tot, Fe s, Fe p et Fe d de l'hydruure TiFeH_4 .

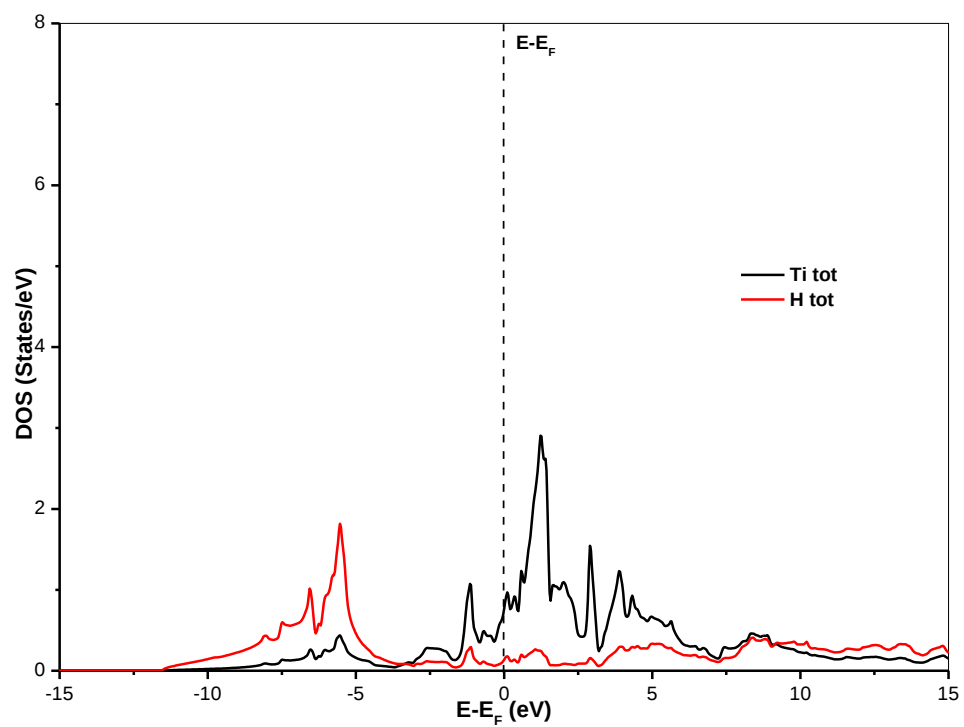


Figure III.44: Densité totale d'états de Ti tot et H tot de l'hydruure TiFeH_4 .

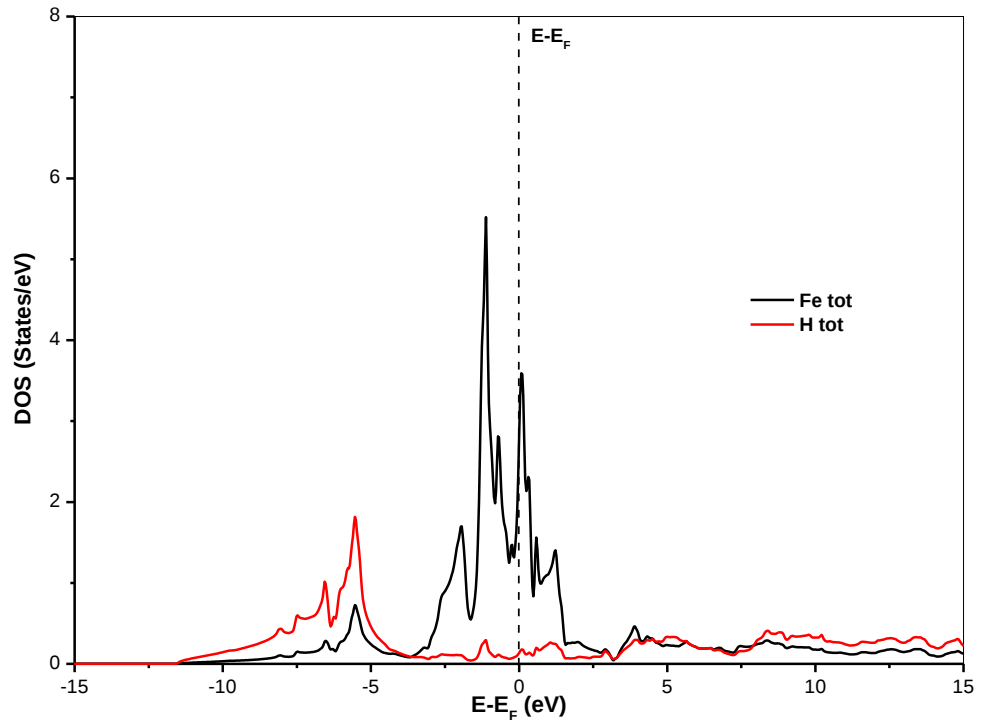


Figure III.45: Densité totale d'états de Fe tot et H tot de l'hydruire TiFeH_4 .

III.6 Restitution totale et partielle des atomes d'hydrogène dans les systèmes TiFe-H

Plusieurs études ont été effectuées sur les systèmes TiFe-H comme des matériaux utilisés pour stocker l'hydrogène réversiblement, mais ces études ne concentraient pas simultanément sur la restitution totale et partielle d'hydrogène. Dans ce présent travail, la restitution totale et partielle d'hydrogène dans les systèmes TiFe-H est étudiée en utilisant l'énergie de formation et la densité d'états comme déterminé par les calculs DFT. Le but visé est d'obtenir la paire convenable parmi les systèmes TiFe-H (l'hydruure de début et (l'alliage ou l'hydruure) de fin), qui donne à la fois une bonne réversibilité et une bonne quantité d'hydrogène.

III.6.1 Energie de formation

III.6.1.1 Restitution totale des atomes d'hydrogène dans les systèmes TiFe-H

Les énergies de formation des hydruures TiFeH, TiFeH₂ et TiFeH₄ dans le cas de la restitution totale des atomes d'hydrogène, c'est-à-dire les paires (TiFeH et TiFe), (TiFeH₂ et TiFe) et (TiFeH₄ et TiFe), sont calculées en utilisant la réaction chimique suivante :



Les coefficients de cette équation chimique sont normalisés pour calculer les énergies de formation des hydruures obtenues par 1 mole de molécules H₂ dans le but de simplifier la comparaison.

Les énergies de formation des hydruures obtenues sont exprimées par cette formule :

$$\Delta E_f = \frac{2}{n}E_{TiFeH_n} - \frac{2}{n}E_{TiFe} - E_{H_2} \quad (III.20)$$

L'énergie totale de la molécule de H₂ prise dans ces calculs est de 2.32 Ry [66-70]. Les calculs des énergies de formation des hydruures TiFeH, TiFeH₂ et TiFeH₄ dans le cas de la restitution totale par 1 mole de molécules H₂ sont présentés dans le tableau III.11. Les valeurs de l'énergie de formation montrent que l'hydruure TiFeH₄ est moins stable que les autres avec une énergie de formation de -8.314 kJ/mole H₂. Kinaci *et al.* [13] ont trouvé que TiFeH₄ était instable et son énergie de formation était positive et égale à 3.5 kJ/mole H₂. Dans leurs calculs, ils ont effectué une comparaison relative entre les hydruures étudiés, mais les calculs de l'énergie de formation

n'étaient pas ceux des valeurs absolues des énergies de formation réelles. Dans notre travail, nous avons mis l'accent sur le calcul précis des énergies de formation de tous les systèmes TiFe-H.

Tableau III.11: Energies de formation des hydrures TiFeH, TiFeH₂ et TiFeH₄ dans le cas de la restitution totale des atomes d'hydrogène par 1 mole de molécules H₂ (en gras) par rapport à certaines valeurs expérimentales (ex.) et d'autres travaux sur les systèmes TiFe-H.

Type de restitution	Hydruire de début	Alliage	Energie de formation (kJ/mol H ₂)	Réf.
Restitution totale des atomes d'hydrogène	TiFeH	TiFe	-45.0964	Présent
			-25.28	[48].
			-21.9	[13].
			-28.1	[2] ex. ^a
	TiFeH ₂	TiFe	-42.7075	Présent
			-26.86	[48].
			-15.5	[13].
			-31 à -33.7	[2] ex.
			-26.7 et -28.1	[71] ex.
	TiFeH ₄	TiFe	-08.3144	Présent
			+03.5	[13]

^a ex. signifie expérimentale

III.6.1.2 Restitution partielle des atomes d'hydrogène dans les systèmes TiFe-H

Les énergies de formation des hydrures dans le cas de la restitution partielle des atomes d'hydrogène dans les paires (TiFeH₂ et TiFeH), (TiFeH₄ et TiFeH) et (TiFeH₄ et TiFeH₂) sont déterminées respectivement par les équations chimiques suivantes :



Les coefficients de ces équations chimiques sont aussi normalisés pour calculer les énergies de formation des hydrures obtenus par 1 mole de molécules H₂ afin de faciliter la comparaison.

Les énergies de formation des hydrures obtenues sont calculées par les équations (21)-(23), respectivement, comme suit :

$$\Delta E_f(\text{TiFeH}_2) = 2E_{\text{TiFeH}_2} - 2E_{\text{TiFeH}} - E_{\text{H}_2} \quad (24)$$

$$\Delta E_f(\text{TiFeH}_4) = \frac{2}{3}E_{\text{TiFeH}_4} - \frac{2}{3}E_{\text{TiFeH}} - E_{\text{H}_2} \quad (25)$$

$$\Delta E_f(\text{TiFeH}_4) = E_{\text{TiFeH}_4} - E_{\text{TiFeH}_2} - E_{\text{H}_2} \quad (26)$$

Les énergies de formation des hydrures au cas de la restitution partielle des atomes d'hydrogène par 1 mole de molécules H_2 dans les paires (TiFeH_2 et TiFeH), (TiFeH_4 et TiFeH) et (TiFeH_4 et TiFeH_2) sont données dans le tableau III.12. Les valeurs des énergies de formation indiquent que la restitution partielle des atomes d'hydrogène de l'hydrure TiFeH_4 à l'hydrure TiFeH a la meilleure réversibilité d'hydrogène parmi les systèmes de TiFe-H , ce qui donne trois atomes d'hydrogène. Dans ce cas, l'énergie de formation est inférieure à la moitié de celle de la restitution totale des atomes d'hydrogène de l'hydrure TiFeH_4 qui donne quatre atomes d'hydrogène. La restitution de trois atomes d'hydrogène de l'hydrure TiFeH_4 comme départ pour obtenir l'hydrure TiFeH comme finalité est plus facile que celle de quatre atomes d'hydrogène de l'hydrure TiFeH_4 à l'alliage TiFe . Par conséquent, dans l'étude de la réversibilité de l'hydrogène dans les matériaux dans lesquels l'hydrogène est stocké en grande quantité, nous ne devrions pas seulement nous concentrer sur l'état de départ d'hydrure mais aussi prendre en considération le composé final.

Tableau III.12: Energies de formation des hydrures dans le cas de la restitution partielle des atomes d'hydrogène par 1 mole de molécules H_2 dans les paires (TiFeH_2 et TiFeH), (TiFeH_4 et TiFeH) et (TiFeH_4 et TiFeH_2).

Type de restitution	Hydrure de début	Hydrure de fin	Energie de formation (kJ/mol H_2)	Réf.
Restitution partielle des atomes d'hydrogène	TiFeH_2	TiFeH	-40.3190	Présent
	TiFeH_4	TiFeH	-03.9460	Présent
	TiFeH_4	TiFeH_2	-26.0786	Présent

III.6.2 Densité d'états des systèmes TiFe-H

Les densités totales d'états des systèmes TiFe-H sont données sur la figure III.45. L'énergie de Fermi est normalisée à zéro pour simplifier la comparaison entre les composés TiFe , TiFeH , TiFeH_2 et TiFeH_4 . Les analyses des densités d'états des systèmes TiFe-H confirment les résultats obtenus ci-dessus, car elles montrent que la structure DOS se déplace vers les états anti-liants à des énergies plus élevées avec la croissance de la densité d'hydrogène. En plus, l'insertion de

plus d'hydrogène conduit à moins de stabilité dans les hydrures des systèmes TiFe-H. Dans l'analyse de DOS, nous observons également que la structure DOS de TiFeH₄ se déplace beaucoup plus vers les états anti-liants à des énergies plus élevées relativement à TiFeH que par rapport à TiFe. Cela indique qu'il y a une différence dans la stabilité dans les deux paires : TiFeH₄-TiFeH moins stable que TiFeH₄-TiFe, ce qui explique pourquoi la restitution partielle d'hydrogène à partir de TiFeH₄ vers TiFeH est plus facile que la restitution totale d'hydrogène.

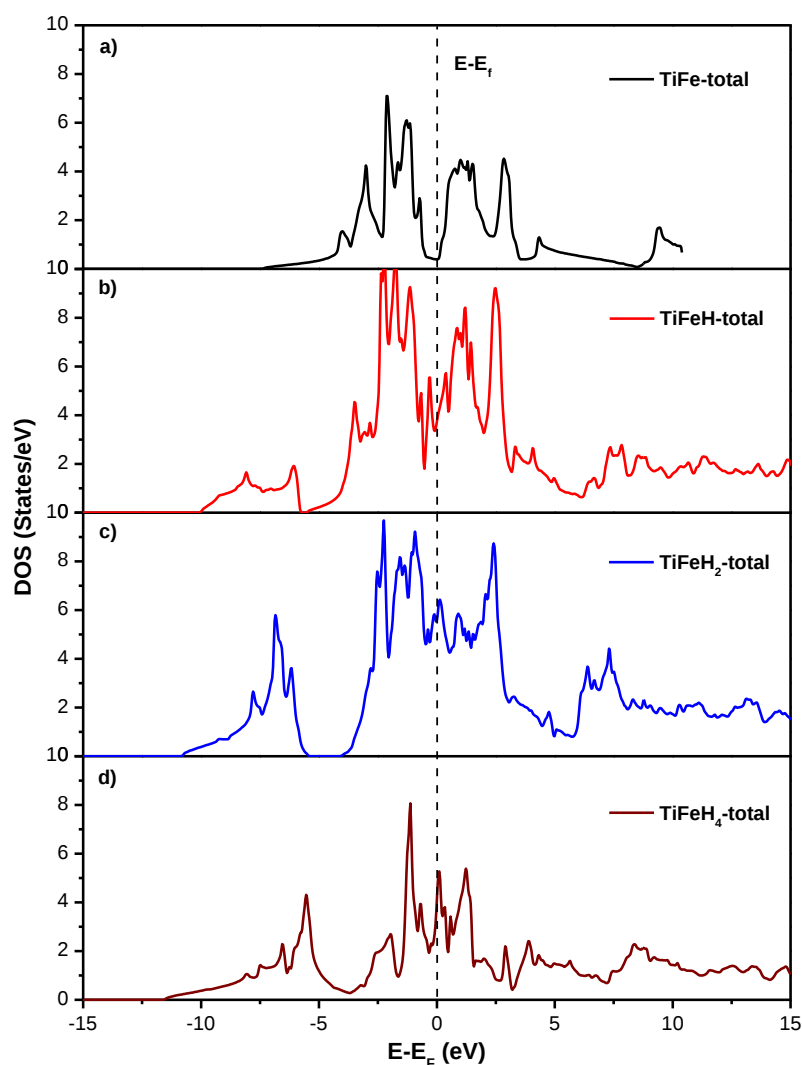


Figure III.46: Densité totale d'états de a) TiFe, b) TiFeH, c) TiFeH₂ et d) TiFeH₄.

Conclusion générale

L'hydrogène comme vecteur d'énergie (transfert de l'énergie d'un endroit à un autre) doit être étudié afin de faciliter, sécuriser et rendre moins coûteuse son stockage. Parmi les dispositifs de stockage prometteurs figurent les hydrures métalliques. Le choix des matériaux est basé sur leurs capacités de stockage, leur bonne réversibilité et leur grande réactivité. Dans cette thèse, nous avons étudié par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (*FP-LAPW*) les propriétés structurale et électronique des hydrures à base de l'alliage intermétallique TiFe et la restitution totale et partielle d'hydrogène dans ces systèmes. Les hydrures étudiés sont TiFeH, TiFeH₂ et TiFeH₄.

Nous avons trouvé à l'état fondamental (à zéro degré Kelvin) que les paramètres de maille des composés TiFe, TiFeH, TiFeH₂ et TiFeH₄ sont dans la gamme de données expérimentales disponibles et les calculs théoriques précédents. Nous avons calculé le module de compression, sa dérivée par rapport à la pression et les distances interatomiques pour les composés TiFe, TiFeH, TiFeH₂ et TiFeH₄ à l'état fondamental.

Les structures de bandes montrent que l'alliage TiFe et les hydrures TiFe-H possèdent un caractère métallique parce qu'il n'y a pas de gap et les orbitales peuvent se déplacer à travers le niveau de Fermi. Elles montrent aussi que l'insertion de plus d'hydrogène dans la cellule unitaire conduit à augmenter le nombre de bandes d'énergies dans la première zone de Brillouin. L'énergie du niveau de Fermi de l'alliage TiFe calculée par la méthode *FP-LAPW* est supérieure à celles de Papaconstantopoulos et de Yamashita.

La distribution de charge sur les plans atomiques choisis pour balayer tous les atomes (Ti, Fe et H) des hydrures des systèmes TiFe-H montre une certaine densité de charge le long de la direction entre l'atome de Fe et l'atome de H. Dans cette direction Fe-H, la distribution de charge autour des sites atomiques est donc anisotrope. Nous remarquons aussi, dans la direction de Ti-H, une densité de charge moindre. Dans les systèmes métal-hydrogène binaires, l'atome d'hydrogène a ordinairement une plus large affinité avec le titane qu'avec le fer. Le résultat trouvé ici semble être en contradiction avec le système métal-hydrogène binaire en raison du fait que ce type de liaison chimique entre le fer et l'hydrogène représente une des caractéristiques importantes des composés de stockage d'hydrogène. Ce type de liaison comme observé dans l'hydrure de TiFeH₄ n'est pas un problème de géométrie du réseau puisque les distances interatomiques entre Fe-H et Ti-H sont égales dans cet hydrure.

Nous avons trouvé par l'analyse DOS que le niveau de Fermi $E_F = 0,89394$ Ry de l'hydrure de TiFeH diminue légèrement par rapport à celui de TiFe alors que Gupta a constaté une évolution vers des énergies plus élevées. Il est montré également par cette analyse que la contribution des orbitales d de fer dans les hydrures TiFe-H est responsable de la liaison structurale. La plupart des états anti-liants sont décrits par les orbitales d de titane. La réaction d'hybridation entre 3d de Fe et 1s de H est plus forte que 3d de Ti et 1s de H qui est une caractéristique très importante des composés utilisés pour stocker d'hydrogène. L'insertion supplémentaire d'atomes d'hydrogène dans la cellule unitaire influe sur la déformation de la bande d du métal et sur l'abaissement d'états vides du métal. En conséquence, l'abaissement d'états vides de métal créé par le potentiel produit par le nombre important d'atomes d'hydrogène réduit la stabilité de l'hydrure TiFeH relativement à TiFeH₄.

Nous avons concentré sur la comparaison des énergies de formation des systèmes TiFe-H dans les deux cas : la restitution totale et la restitution partielle des atomes d'hydrogène.

Dans la restitution totale, les valeurs de l'énergie de formation montrent que l'hydrure de TiFeH₄ est moins stable avec une énergie de formation de -8.314 kJ/mole H₂ et avec une réversibilité d'hydrogène supérieure à TiFeH et TiFeH₂. Kinaci *et al.* ont trouvé que TiFeH₄ était instable et son énergie de formation était positive et égale à 3.5 kJ/mole H₂. Dans leurs calculs, ils ont effectué une comparaison relative entre les hydrures étudiés, mais les calculs de l'énergie de formation n'étaient pas ceux des valeurs absolues des énergies de formation réelles. Dans notre travail, nous avons mis l'accent sur le calcul précis des énergies de formation de tous les systèmes TiFe-H.

Dans la restitution partielle, les valeurs des énergies de formation indiquent que la restitution partielle des atomes d'hydrogène de l'hydrure TiFeH₄ à l'hydrure TiFeH, qui donne trois atomes d'hydrogène, a la meilleure réversibilité d'hydrogène parmi les systèmes TiFe-H. Dans ce cas, l'énergie de formation est inférieure à la moitié de celle de la restitution totale des atomes d'hydrogène de l'hydrure TiFeH₄ qui donne quatre atomes d'hydrogène. La restitution partielle de trois atomes d'hydrogène de l'hydrure TiFeH₄ à l'hydrure TiFeH est plus facile que la restitution totale de quatre atomes d'hydrogène de l'hydrure TiFeH₄ à l'alliage TiFe. Par conséquent, dans l'étude de la réversibilité de l'hydrogène dans les matériaux dans lesquels l'hydrogène est stocké en grande quantité, nous ne devrions pas seulement nous concentrer sur l'état de départ d'hydrure mais aussi prendre en considération le composé final.

Les analyses de densité d'états des systèmes TiFe-H montrent que la structure DOS se déplace vers les états anti-liants à des énergies plus élevées avec la croissance de la densité d'hydrogène. En conséquence, l'insertion de plus d'hydrogène conduit à moins de stabilité dans les hydrures

des systèmes TiFe-H. Dans l'analyse de DOS, nous observons également que la structure DOS de TiFeH_4 se déplace beaucoup plus vers les états anti-liants à des énergies plus élevées relativement à TiFeH que par rapport à TiFe. Cela indique qu'il y a une différence dans la stabilité dans les deux paires : TiFeH_4 -TiFeH moins stable que TiFeH_4 -TiFe, ce qui explique pourquoi la restitution partielle d'hydrogène à partir de TiFeH_4 vers TiFeH est plus facile que la restitution totale d'hydrogène.

Références

- [1] D. G. Ivey, DO. Northwood, Review, storing energy in metal hydrides: a review of the physical metallurgy, J. Mater. Sci. 18 (1983) 321–47.
- [2] J. J. Reilly, R. H. Wiswall Jr, Formation and properties of iron titanium hydride, Inorg. Chem. 13(1) (1974) 218–222.
- [3] F. Reidinger, JF. Lynch, JJ. Reilly, An X-ray diffraction examination of the FeTiH₂ system, J. Phys. F 12 (1982) L49–55.
- [4] P. Thompson, M. A. Pick, F. Reidinger, LM. Corliss, JM. Hastings, JJ. Reilly, Neutron diffraction study of β iron titanium deuteride, J. Phys. F 8(4) (1978) L75–L80.
- [5] P. Thompson, JJ. Reilly, F. Reidinger, JM. Hastings, LM. Corliss, Neutron diffraction study of γ iron titanium deuteride, J. Phys. F 9 (4) (1979) L61–65.
- [6] P. Thompson, F. Reidinger, JJ. Reilly, LM. Corliss, JM. Hastings, Neutron diffraction study of α iron titanium deuteride, J. Phys. F 10 (1980) L57–59.
- [7] P. Fischer, J. Schefer, K. Yvon, L. Schlapbach, T. Riesterer, Orthorhombic structure of γ TiFeD₂, J. Less-Common Met. 129 (1978) 39–45.
- [8] M. Gupta, Electronic structure of FeTiH, J. Phys. F 12 (1982) L57–62.
- [9] H. Yukawa, T. Matsumura, M. Morinaga, Chemical bond state and hydride stability of hydrogen storage alloys, J. Alloys Compds. 293–295 (1999) 227–230.
- [10] K. Nakatsuka, M. Yoshino, H. Yukawa, M. Morinaga, Roles of the hydride forming and non-forming elements in hydrogen storage alloys, J. Alloys Compds. 293–295 (1999) 222–226.
- [11] T. Nambu, H. Ezaki, H. Yukawa, M. Morinaga, Electronic structure and hydriding property of titanium compounds with CsCl-type structure, J. Alloys Compds. 293–295 (1999) 213–216.
- [12] M. Morinaga, H. Yukawa, K. Nakatsuka, M. Takagi, Roles of constituent elements and design of hydrogen storage alloys, J. Alloys Compds. 330–332 (2002) 20–24.
- [13] A. Kinaci, M. K. Aydinol, Ab initio investigation of FeTi-H system, International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 2466–2474.
- [14] J. Chrétien, F. Hofer, La chimie enseignée par la biographie de ses fondateurs: R. Boyle, Lavoisier, Priestley, Scheele, Davy, etc. Librairie de L. Hachette et C^{ie}, Paris, 1865.
- [15] C. Bailleux, P. Clément, L'hydrogène révolutionnaire, Direction des Etudes et Recherches, EDF, 1989.
- [16] J.P. Williot, Nouvelle ville, nouvelle vie : croissance et rôle du réseau gazier parisien au XIX^{ème} siècle, Paris et ses réseaux, Bibliothèque historique de la Ville de Paris, 1990.
- [17] J. PIGENT, Etude des composés LaNi_{5-x}M_x (M=Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Os, Ir, Au) et de leurs propriétés d'hydrogénation, Thèse doctorat, Université Paris-sud_Orsay, 2008.
- [18] D. TIGREAT, Les techniques de production de l'hydrogène et les risques associés, Institut national de l'environnement industriel et des risques, Rapport d'étude N° DRA-08-95313-07833 B (2008) 15.
- [19] G. Bourbonneux, Production d'hydrogène, Le Raffinage du Pétrole, T3 Procédés de transformation, (1998) 463–515.

- [20] P. Marion, S. Vinot, Production d'hydrogène à partir des combustibles fossiles, Mémento de l'hydrogène: fiche 3.1.1–juin 2009- Association Française de l'Hydrogène: <http://www.afh2.org/>.
- [21] ALPHEA HYDROGÈNE–Veille thématique n°2–Bulletin mensuel sur un sujet thématique lié à l'hydrogène et ses applications: Production d'hydrogène– avril 2006 - Association Lorraine pour la Promotion de l'Hydrogène Et de ses Applications (A.L.P.H.E.A.): www.alpheacom.com.
- [22] K. Ross, Hydrogen storage: The major technological barrier to the development of hydrogen fuel cell cars, *Vacuum* 80 (2006) 1084–1089.
- [23] G. G. Libowitz, *The Solid State Chemistry of Binary Metal Hydrides*, Ed. W.A. Benjamin, Inc, New-York (1965).
- [24] T. R. P. Gibb Jr., *Primary Solid Hydrides*, *Progress in Inorg. Chem*, Ed. Interscience Publishers, Inc, New-York (1965).
- [25] B. M. Ley, L. H. Jepsen, Y. Lee, Y. W. Cho, J. M. B. Colbe, M. Domheim, M. Rokni, J. O. Jensen, M. Sloth, Y. Filinchuk, J. E. Jorgensen, F. Besenbacher et T. R. Jensen, Complex hydrides for hydrogen storage-new perspectives, *Materialstoday* 17 (2014) 122–128.
- [26] G. G. Libowitz, H. F. Hayes, T. R. P. Gibb, *The System Zirconium-Nickel and Hydrogen*, *J. Phys. Chem.* 62 (1958) 76–79.
- [27] J. L. Goudet, Stockage d'hydrogène: un bon candidat découvert à Grenoble, *Futura science* (2007).
- [28] CLEFS CEA, Comment fonctionne une pile à combustible?, *La filière hydrogène - N°50/51 - HIVER 2004-2005*.
- [29] K. Kordesch et G. Simader, *Fuels Cells and Their Applications*, Ed VCH (1996).
- [30] R. Dreizler, in *Relativistic Density Functional Theory*, edited by S. Fiolhais, F.Nogueira and M. Marques (Springer-Verlag, Berlin, 2003),
- [31] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, in *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem* (Springer-Verlag, Berlin, 1990).
- [32] R. Parr and W. Yang, in *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 1989).
- [33] M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. der Phys.* 84 (1927) 457.
- [34] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 136 (3B) (1964) 864.
- [35] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction* (Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium), 2013, ISBN 90-807215-1-4 (to be found at <http://www.wien2k.at/reg user/textbooks>).
- [36] W. Kohn and L. J. Sham, *Physical Review* 140 (4A) (1965) 1133.
- [37] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phi. Soc.* 23 (1927) 542.
- [38] E. Fermi, *Z. Phys.* 48 (1928) 73.
- [39] J. Kohanoff, in *Electronic Structure calculations and First-Principles Molecular Dynamics Simulations* (International Centre for Theoretical Physics, Trieste, 1998).
- [40] D. J. Singh, *Plane Waves, Pseudopotential and the LAPW Method*, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dortrecht, London, 1994.

- [41] M. Farhat and B. Bouhafs, Summer school on applied DFT and simulation methods, Pseudopotential: de l'empirique au Premier-Principes théorie et Application, University of Sidi-Bel-Abbès, Algeria, 2003.
- [42] A. Ouahab, Thèse de Doctorat, Université Elhadj Lakhdar Batna, Algérie, 2006.
- [43] 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.
- [44] Y. Fukai, The metal-hydrogen system, Springer-Verlag, 1993.
- [45] L. Schlapbach, Hydrogen in intermetallic compounds I, Springer, 1988.
- [46] A. M. Vanderkraan, K. H. J. Buschow, The Fe-57 mossbauer isomer shift in intermetallic compounds of iron, Phys. B C 138(1-2) (1986) 55–62.
- [47] P. Thompson, J. J. Reilly, J. M. Hastings, The application of the Rietveld method to a highly strained material with microtwins: TiFeD_{1.9}, J. Appl. Crystallogr. 22 (1989) 256–260.
- [48] A. Izanlou, M. K. Aydinol, An ab initio study of dissociative adsorption of H₂ on FeTi surfaces, Int. J. Hydrogen energy 35 (2010) 1681–1692.
- [49] C. Wolwerton, V. Ozoliņš, M. Asta, Hydrogen in aluminum: First-principles calculations of structure and thermodynamics, Physical Review B 69 (2004) 144109–1.
- [50] M. Tkacz, Thermodynamic properties of iron hydride, Journal of Alloys and Compounds 330–332 (2002) 25–28.
- [51] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Trickey, Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems, Comput. Phys. Commun. 59 (1990) 399–415.
- [52] N. Argaman, G. Makov, Density Functional Theory -- an introduction, American Journal of Physics 68 (2000) 69–79.
- [53] J. Callaway and N. H. March, Density Functional Methods: Theory and Applications, Solid State Physics 38 (1984) 135.
- [54] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [55] D. Koelling, B.N. Harmon, A technique for relativistic spin-polarised calculations, J. Phys. C Sol. St. Phys. 10 (1977) 3107.
- [56] F.D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 30 (1944) 244.
- [57] D. A. Papaconstantopoulos, D. J. Nagel, Band structure and Fermi surface of ordered intermetallic compounds TiFe, TiCo and TiNi, Inter. J. Quan. Chem. 5 (1971) 515–526.
- [58] J. C. Slater, Wave function in a periodic potential, Phys. Rev. 51 (1937) 846.
- [59] J. Yamashita, S. Asano, Electronic structure of CsCl-type transition metal alloys, Prog. Theor. Phys. 48 (1972) 6B.
- [60] P. Fischer, W. Halg, L. Schlapbach, F. Stucki, A.F. Anderesen, Deuterium storage in FeTi measurement of desorption isotherms and structural studies by means of neutron diffraction, Mat. Res. Bull. 13 (1978) 931–946.
- [61] H. Yukawa, Y. Takashi, M. Morinaga, Alloying effects on the electronic structures of LaNi₅ containing hydrogen atoms, Intermetallics 4 (1996) 215–224.

- [62] Y. Takashi, H. Yukawa, M. Morinaga, Alloying effects on the electronic structures of Mg_2Ni intermetallic hydride, *J. Alloys Comp.* 242 (1996) 98-107.
- [63] A. C. Switendick, *Hydrogen in Metals* vol 1, ed., G. Alefeld and J. Volkl (Berlin: Springer) chap 5, 1978.
- [64] M. Gupta, Electronically driven tetragonal distortion in TiH_2 , *Solid State Commun.* 29 (1979) 47-51.
- [65] D.A. Papaconstantopoulos, Electronic structure of TiFe , *Phys. Rev. B* 11 (12) (1975) 4801–4807.
- [66] O. Gunnarsson, P. Johansson, The spin-density-functional formalism for quantum mechanical calculations: test on diatomic molecules with an efficient numerical method, *Int. J. Quantum Chem.* 10 (1976) 307.
- [67] H. Nakamura, D. Nguyen-Manh, G. Pettifor, Electronic structure and energetics of LaNi_5 , $\alpha\text{-La}_2\text{Ni}_{10}\text{H}$ and $\beta\text{-La}_2\text{Ni}_{10}\text{H}_{14}$, *J. Alloys. Compd.* 281 (1998) 81–91.
- [68] C. X. Shang, M. Bououdina, Y. Song, Z. X. Guo, Mechanical alloying and electronic simulations of $(\text{MgH}_2 + \text{M})$ systems ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$ and Nb) for hydrogen storage, *Int. J. Hydrogen Energy* 29 (2004) 73–80.
- [69] Y. Son, Z. X. Son, R. Yang, Influence of selected alloying elements on the stability of magnesium dihydride for hydrogen storage applications: a first-principles investigation, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 094205.
- [70] M. G. Shelyapina, D. Fruchart, P. Wolfers, Electronic structure and stability of new FCC magnesium hydrides $\text{Mg}_7\text{MH}_{16}$ and $\text{Mg}_6\text{MH}_{16}$ ($\text{M}: \text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}$): an ab initio study, *Int. J. Hydrogen energy* 35 (2010) 2025–2032.
- [71] Hydride information center [last checked], <http://hydpark.ca>, sandia.gov, December 2014.

Publications
