

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Kasdi Merbah Ouargla
Faculté des Mathématiques et des Sciences de la Matière
Département de Physique



N° d'Ordre :
N° de série :

THÈSE

En vue de l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT ÈS SCIENCES

Filière : **Physique**

Spécialité : **Physique des Matériaux**

Présentée par :

LADJAÏLIA Farouk

THÈME

**Simulation de propriétés électroniques dans des hydrures de
composés intermétalliques**

Soutenu publiquement le

Devant le jury composé de :

Mr.	ACHOURI Abderrahim	Professeur	Univ. Ouargla	Président
Mr.	BOUKRAA Aomar	Professeur	Univ. Ouargla	Encadreur
Mr.	DAOUDI Bahmed	Professeur	Univ Ghardaïa	Examineur
Mme.	BENKRIMA Yamina	Maitre de conférences A	E.N.S. Ouargla	Examineur
Mme.	HASSAINE Imène	Professeur	Univ. Ouargla	Examineur
Mr.	LEFKAIER Iben Khaldoun	Professeur	UAT Laghouat	Examineur

Année universitaire : 2024/2025

Résumé

Résumé

Le but de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés ternaires LiAlH_4 et Li_3AlH_6 , dans leur phase γ . Pour cela on a utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT) implémentée dans le code Wien2K

Les paramètres de structure sont obtenus à l'équilibre en minimisant l'énergie totale en fonction du volume, les structures de bandes, la densité de charge et la densité d'état sont aussi étudiées, la même chose pour les propriétés optiques où la partie réelle, imaginaire, l'indice $n(\omega)$ de réfraction, la réflectivité, la perte d'énergie de l'électron, et le coefficient $I(\omega)$ d'absorption, sont calculés en fonction du photon incident.

Dans le calcul on a utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA), on détermine les propriétés électroniques et optiques. pour les phases $\gamma\text{-LiAlH}_4$ orthorhombique (pnma) et $\gamma\text{-Li}_3\text{AlH}_6$ cubique ($\text{Fd}\bar{3}$)

Les résultats obtenus montrent que ces composés ont des structures électroniques différentes. Le maximum de la bande de valence est au point Γ et les minimums des bandes de conduction sont situés aux points Γ , avec un gap direct ($\Gamma\text{-}\Gamma$) isolant pour $\gamma\text{-LiAlH}_4$ et tandis qu'aucun intervalle n'est observé dans le composé métallique $\gamma\text{-Li}_3\text{AlH}_6$. Dans ce dernier, deux bandes distinctes dans la bande de valence résultent de l'hybridation entre les orbitales hydrogène et les orbitales atomiques métalliques. L'interaction ionique pour la densité de charge, et les propriétés optiques permettent de calculer les coefficients d'optique.

Les résultats sont en bon accord avec les données expérimentales et les calculs théoriques.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة الخصائص البنيوية ، الألكترونية والبصرية للمركبات الثلاثية ($6\text{HfAl}_3\text{iL}$ و $4\text{HfAl}_3\text{iL}$) في مرحلتها (γ) لهذا الغرض تم استخدام طريقة الموجة المستوية المعززة الخطية $LAPW$ في اطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) المطبقة في كود (Wien-2k).

يتم الحصول على معلمات الهيكل عند التوازن عن طريق تقليل الطاقة الاجمالية كدالة للحجم و هيكل النطاق وكثافة الشحنة والانعكاسية وكثافة الحالة ، كما تتم دراسة الخصائص البصرية ، حيث الجزء الحقيقي والوهمي ، معامل الانكسار n (iii) ، وفقدان طاقة الاكترون ، ومعامل الامتصاص I (iii) ، يتم حسابها كدالة للفوتون الساقط.

في الحساب استخدمنا تقريب التدرج المعمم (AGG) ، نحدد الخصائص الألكترونية والبصرية للمركبين المعينين القائم $6\text{HfAl}_3\text{iL}-\gamma$ (3Fd) والمكعب $4\text{HfAl}_3\text{iL}-\gamma$ (pnma)

تظهر النتائج التي تم الحصول عليها أن هذه المركبات لها هياكل الكترونية مختلفة ، الحد الأقصى لنطاق التكافؤ هو عند النقطة (Γ) وتوجد الحدود الدنيا لنطاقات التوصيل عند النقطة (Γ) مع وجود فجوة مباشرة ($\Gamma-\Gamma$) عازلة $4\text{HfAl}_3\text{iL}-\gamma$ ، بينما لا يتم ملاحظة أي فاصل زمني في المركب المعدني المكعب $6\text{HfAl}_3\text{iL}-\gamma$ في الاخير ينتج شريطان متميزان في نطاق التكافؤ عند التهجين بين المدارات الهيدروجينية والمدارات الذرية المعدنية ، يسمح التفاعل الايوني لكثافة الشحنة والخصائص البصرية بحساب المعاملات البصرية.

تتفق النتائج بشكل جيد مع البيانات التجريبية والحسابات النظرية .

Abstract

The aim of this work is to study the structural, electronic and optical properties of the ternary compounds (LiAlH_4 and Li_3AlH_6) in their (γ) phase. For this purpose, the linearized augmented plane wave (LAPW) method was used within the framework of the density functional theory (DFT) implemented in the Wien2K code

The structure parameters are obtained at equilibrium by minimizing the total energy as a function of volume, band structures, charge density and state density are also studied, the same for optical properties where the real, imaginary part, the refractive index $n(\omega)$, the reflectivity, the energy loss of the electron, and the absorption coefficient $I(\omega)$, are calculated as a function of the incident photon.

In the calculation we used the generalized gradient approximation (GGA), we determine the electronic and optical properties. for the orthorhombic $\gamma\text{-LiAlH}_4$ (pnma) and $\gamma\text{-Li}_3\text{AlH}_6$ cubic ($\text{Fd}\bar{3}$) phases)In the calculation we used the generalized gradient approximation (GGA), we determine the electronic and optical properties. for the orthorhombic $\gamma\text{-LiAlH}_4$ (pnma) and cubic $\gamma\text{-Li}_3\text{AlH}_6$ ($\text{Fd}\bar{3}$) phases

The results obtained show that these compounds have different electronic structures. The maximum of the valence band is at the Γ point and the minimums of the conduction bands are located at the Γ points, with a direct gap ($\Gamma\text{-}\Gamma$) insulating for $\gamma\text{-LiAlH}_4$ and while no interval is observed in the metallic compound $\gamma\text{-Li}_3\text{AlH}_6$. In the latter, two distinct bands in the valence band result from hybridization between hydrogen orbitals and metallic atomic orbitals. The ionic interaction for charge density, and optical properties allow to calculate optical coefficients.

The results are in good agreement with the experimental data and theoretical calculations.

REMERCIEMENTS

Dédicace

Je dédie cette thèse

Aux parents généreux

À ma petite famille.

À tous les amis

REMERCIEMENTS

REMERCIEMENTS

Je remercie en premier lieu ALLAH le tout puissant qui m'a offert la puissance, la volonté et la santé pour mener ce travail à terme.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Développement des Énergies Nouvelles et Renouvelables dans les Zones Arides et Sahariennes, Faculté de Mathématiques et des Sciences de la Matière, Université Kasdi Merbah - Ouargla.

En premier lieu, j'exprime mes remerciements les plus profonds envers le directeur de la thèse, M. Aomar BOUKRAA, Professeur à l'UKM Ouargla, pour son soutien et son aide tout au long de ce travail. Il a fait preuve de disponibilité, d'écoute et de confiance. Je le remercie également pour m'avoir donné l'opportunité d'effectuer mon travail dans les meilleures conditions possibles ce qui m'a permis de passer des années agréables au sein de son laboratoire. De façon générale, je le remercie pour ses discussions fructueuses, ses conseils qui ont été vraiment appréciés et tous les professeurs de recherche, en particulier le Professeur Lazhar MOHAMMEDI

Je remercie vivement le Professeur Abderrahim ACHOURI d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse.

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES

Résumé	
ملخص	
Abstract	
Dédicace	
Remerciements	
Table des Matières	
Liste des Figures	
Liste des Tableaux	

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
Références	4

CHAPITRE I : HYDRURES DES ÉLÉMENTS LÉGERS

I.1. Introduction	5
I.2. Généralités sur les hydrures	5
I.3. Les hydrures ternaires de type alanates	6
I.3.1. Capacité des hydrures	9
I.3.2. Les hydrures métalliques et intermétalliques	13
I.3.3. Formation des hydrures	14
I.4. Stockage de l'hydrogène par voie solide-gaz	15
I.4.1. Stockage électrochimique de l'hydrogène	16
I.5. Intérêt fondamental des hydrures	16
I.6. Machines thermodynamiques à hydrures	18
I.6.1. Applications en électrochimie	18
Références	20

CHAPITRE II : THÉORIE ET MÉTHODE DE CALCUL

II.1. Introduction	22
II.2. Equation de Schrödinger à un électron	22
II.3 . Approximation de Born-Oppenheimer	24
II.4 . Approximation de Hartree-Fock	24
II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	26
II.5.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	26
II.5.2. Les équations de Kohn-Sham.	28
II.5.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation	29
II.5.3.a. L'approximation de la densité locale (LDA)	30
II.5.3.b. Approximation du gradient généralisé (GGA)	32
II.5.3.c- Approximation PBE-GGA	33
II.5.4 Résolution des équations de Kohn-Sham	33
II.5.4.a-Choix des fonctions de base	33
II.6. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées de potentiel total (FP-LAPW)	36
II.6.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)	36
II.6.2. Principe de la méthode FP-LAPW	38
II.6.3. Le rôle des énergies de linéarisation E_l	40
II.6.4 Construction des fonctions radiales	41
II.7. Le code WIEN2k	41
II.7.1. Initialisation	42
II.7.2 Calcul auto-cohérent (ou self-consistant)	42

TABLE DES MATIÈRES

II.7.3. Détermination des propriétés	43
Références	44
CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSION	
III.1. Introduction	46
III .2. RÉSULTATS ET DISCUSSION	47
III .2.1 Propriétés structurelles	47
III 2.2 <i>Propriétés électroniques :</i>	50
III 2.2.1 <i>Structures de bande</i>	50
III 2.2.2 Densités totales et partielles des États	52
III 2.3 <i>Propriétés optiques</i>	56
III.2.3.1 Rappel théorique	56
III.2.3.1 .1. Interaction rayonnement matière	56
III.2.3.1 .2. La réflexion des ondes planes	56
III.2.3.1 .3. Propriétés diélectriques	57
III.2.3.2. Détermination de la fonction diélectrique par le code Wien2k	59
III 2.3.2 <i>Constante diélectrique</i>	60
III 2.3.3 <i>Indice de réfraction</i>	63
III 2.3.4 <i>Réflexivité</i>	65
III 2.3.5. <i>Coefficient d'absorption</i>	66
III 2.3.6. <i>Fonction de perte d'énergie</i>	66
III 2.4 <i>Enquête électrochimique</i>	67
Références	68
	69
CONCLUSION GÉNÉRALE	71

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
Chapitre I		
I-1	Structures des phases a) γ -LiAlH ₄ et b) γ -Li ₃ AlH ₆	8
I-2	Exemples de format de batteries Ni-MH, vendues dans le commerce	19
Chapitre II		
II-1	Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité	35
II-2	Potentiel du Muffin – Tin	37
Chapitre III		
III-1	a) Structure de phase γ -LiAlH ₄ (groupe d'espace Pnma) et b) γ -Li ₃ AlH ₆ structure de phase (groupe d'espace $Fd\bar{3}$).	47
III-2	Structure de bande de γ -LiAlH ₄	51
III-3	Structure de bande de γ -Li ₃ AlH ₆	52
III-4	Densité totale (a) et partielles des états pour les atomes Li (b), Al (c) et H (d) dans γ -LiAlH ₄	54
III-5	Densité totale (a) et partielles des états pour les atomes Li (b), Al (c) et H (d) dans γ -Li ₃ AlH ₆	55
III-6	Schéma des différentes étapes de calcul de la constante diélectrique complexe	60
III-7	Partie imaginaire (a) et partie réelle (b) de la fonction diélectrique pour γ -LiAlH ₄ .	62
III-8	Partie imaginaire (a) et partie réelle (b) de la fonction diélectrique pour γ -Li ₃ AlH ₆	63
III-9	Indice de réfraction $n(\omega)$, pour (a) γ -LiAlH ₄ et (b) γ -Li ₃ AlH ₆	64
III-10	Réflectivité $R(\omega)$ pour (a) γ -LiAlH ₄ et (b) γ -Li ₃ AlH ₆	65
III-11	Coefficient d'absorption $I(\omega)$ pour (a) γ -LiAlH ₄ et (b) γ -Li ₃ AlH ₆	66
III-12	Fonction de perte d'énergie pour (a) γ -LiAlH ₄ et (b) γ -Li ₃ AlH ₆	67

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
I-1	Propriétés des hydrures chimiques étudiés pour le stockage de l'hydrogène	11
III-1	Montre le remplissage les Couches des Nombres Quantiques par des électrons	46
III-2	Paramètres structuraux optimisés pour γ -LiAlH ₄ et γ -Li ₃ AlH ₆ à partir de nos calculs et autres travaux	48
III-3	Volume d'équilibre V_0 (Bohr ³ /f.u), module en vrac B_0 (GPa) et son dérivé de pression correspondant B_0' pour γ -LiAlH ₄ (Pnma) et γ -Li ₃ AlH ₆ (Fd $\bar{3}$) par rapport à d'autres calculs	49

Introduction générale

Introduction générale

Les sources d'énergie ont évolué à travers le temps pour aider l'homme à se développer et à découvrir son univers. Cette évolution a été accompagnée à chaque fois par de nouvelles transformations aussi bien technologiques qu'économiques. Une des sources d'énergie qui répondent en majeure partie à la demande d'énergie primaire dans le monde est les carburants fossiles (pétrole, charbon) qui sont de plus en plus épuisés à cause de la demande sans cesse de ses hydrocarbures. À cette préoccupation d'épuisement des réserves, s'ajoute les soucis environnementaux, tels que l'échauffement global, l'épuisement de la couche d'ozone, la pollution, etc. En effet, les hydrocarbures sont les principaux pollueurs de l'atmosphère. Pour cela, de vraies solutions devront être proposées afin de trouver d'autres alternatives à ces énergies éphémères.

De ce fait l'hydrogène, comme vecteur énergétique, se positionne comme le meilleur élément du futur pour surmonter les problèmes rencontrés [1]. L'hydrogène est l'un des vecteurs énergétiques qui s'impose comme source propre et inépuisable. Il existe plusieurs techniques pour la production de l'hydrogène : La décomposition catalytique du gaz naturel, l'oxydation partielle des huiles lourdes, la gazéification du charbon et l'électrolyse de l'eau. Cette dernière est le procédé le plus répandu et le plus prisé. L'hydrogène est aussi le vecteur énergétique le plus versatile dans sa transformation en énergie utile, suivant différents processus. En plus de la combustion, l'hydrogène peut être directement converti en vapeur et en chaleur par combustion catalytique, directement en électricité par des procédés électrochimiques et il peut aussi agir comme source ou puits de chaleur par création chimique [2].

De l'autre côté, les évolutions pour les énergies nouvelles sont des concepts principalement destinés aux sociétés industrielles modernes à trouver des structures absorbant le gaz de l'hydrogénation comme pongés absorbe et libère facilement dans l'air [3]. Et comme gaz limite la puissance du moteur ce qui a fait prendre une autre méthode par des savons, L. Schlapbach, Has. Zuttel [4],

l'hydrogène liquide prend, ce qui est suggéré pour la nouvelle énergie du convoyeur dans prévu. Surtout utiliser l'hydrogène dans les applications motrices. Malheureusement, l'hydrogène est cette réserve de carburant pour la température de la pièce et à la demande en pression atmosphérique telle que ce grand volume est sévèrement appliqué pour les petits véhicules. Récent des auteurs, L. Schlapbach,

Introduction générale

Has. Zuttel [5]. Avec le temps, le problème est de réduire par les savons J.A. Ritter, In, D. Ebner, J. Wang, autoroute. Zidan [6], où le résultat est efficace lorsqu'il s'agit d'utiliser de l'hydrogène liquide.

De nos jours, il y a beaucoup d'avantages à prendre l'hydrogénation quand comparer par carbone [7]. Dans la procédure de recherche des nouveaux matériaux, ils peuvent soit suivre des protocoles expérimentaux, soit utiliser une étude théorique. Cette dernière option constitue ce que l'on appelle « modélisation et simulation des matériaux ». Les techniques de modélisation et de simulation peuvent être empiriques, ou théoriques comme *ab-initio* (quantique). Ces derniers sont connus pour être très précis et indépendants des sources expérimentales.

Divers hydrures métalliques sont couramment utilisés comme moyens de stockage d'hydrogène dans les cellules équipant les voitures électriques et les batteries électriques [7-8]. Ils ont aussi des applications importantes comme agent réducteur. Le choix des hydrures est basé sur leurs capacités de stockage, leur bonne réversibilité et leur grande réactivité. L'interaction de l'hydrogène avec les atomes de la structure hôte conduit à différents phénomènes.

Un cadre propice pour les études de ces phénomènes est la simulation numérique qui est devenue aujourd'hui un enjeu stratégique en termes de recherche scientifique, disposant à priori du besoin d'expérimentation sur les systèmes étudiés. Il devient possible aujourd'hui de caractériser avec une grande précision les propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes et ceci en appliquant des méthodes basées sur les lois fondamentales de la mécanique quantique, en particulier celles « *ab-initio* », employant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, *Density Functional Theory*) développée par Hohenberg-Kohn [9] et Kohn-Sham [10]. Ces méthodes sont adaptées aux différents types de problèmes rencontrés et permettent d'explorer et de modéliser avec précision plusieurs propriétés physico-chimiques de la matière.

Cette thèse présente une étude de premiers principes de quelques hydrures dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous avons consacré une attention particulière à l'investigation des différentes propriétés des hydrures de métaux de type alanate $A_x[Al_yH_z]$, où A est un alcalin (Li, Na) ou une terre alcaline (Mg, Ca). Ils sont constitués habituellement d'un anion complexe $(AlH_4)^-$. L'intérêt particulier accordé à ces matériaux est fortement motivé par leur grande capacité de

Introduction générale

stockage d'hydrogène. À partir des différentes formulations en hydrogène, nous considérons les composés ternaires suivants : γ -LiAlH₄ orthorhombique (Pnma) et γ -Li₃AlH₆ cubique (Fd $\bar{3}$), pour l'étude, qui est basée à la méthode *ab initio* dans le comptage étude moindre de la haute pression, et l'étude de la structure électronique et optique à mettre en pratique pour approcher la théorie de l'utilisation des bandes la théorie fonctionnelle de la gravité spécifique (DFT) utilisation par la méthode des glissements d'onde augmenter linéaire ont un potentiel complet (FP-LAPW) avec approximation gradient rendu général (GGA) pour jouer un rôle important dans la physique de la matière condensée. [11 , 12].

Le manuscrit est structuré autour de trois chapitres, une introduction générale et une conclusion générale. Dans le premier chapitre nous étudions les hydrures des éléments légers de manière générale, la structure cristallographique des hydrures de type alanate A_x[Al_yH_z], et quelques méthodes de préparation des monocristaux. Le deuxième chapitre concerne la théorie et les méthodes de calcul, on présentera les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'accent sera porté sur la partie échange et corrélation de l'énergie, qui conditionne de façon cruciale la qualité des résultats obtenus. Passons à la description du formalisme de la méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW) utilisée ainsi que l'algorithme du code de calcul WIEN2K. Dans le troisième chapitre, nous exposons nos résultats et leur discussion nous résumerons les différents résultats obtenus en utilisant les méthodes décrites précédemment et nous confronterons ces prédictions aux résultats déjà acquis expérimentalement ainsi qu'aux travaux théoriques consacrés à cet égard. Enfin, les principaux résultats acquis de la présente étude seront résumés dans **une conclusion générale**.

Références

- [1] C. Devillers, K. Pehr, J. S. Duffield, D. Weinmann, H. Vandenborre, A. Gonzales, R. Wurster, M. Kester, F. Heurtaux et P. Ekdunge, “*European Integrated Hydrogen Project*”, 12th World Hydrogen Energy Conference, Buenos Aires, Argentina, 1998.
- [2] A. Khellaf, « L’hydrogène : vecteur énergétique du futur », Bulletin des énergies renouvelables- N 18 2010.
- [3] Berry gene. D, Salvador.M, Aceves – onboard storage alternative for hydrogen vehicles energy fuels 1998, 12 (1): 49-55, and Andrer, C.M, walmsley. J, Blanchard.D, Brinks. H.w, holmestad. R, Hamback. B.C, Electron microscopy studies of lithium aluminium hydrides. J.Alloys compd 2005, 395; 307-12.
- [4] L. Schlapbach, A. Züttel, Nature 414 (2001) 353-358.
- [5] J.A. Ritter, A.D. Ebner, J. Wang, R. Zidan, Mater, Today 9 (2003) 18.
- [6] A. C. Dillon, K.M.jones, T.A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D.S.Bethune and M.J.Heben, Nature (London) 386, 377 (1997).
- [7] P. Chen, Z.T. Xiong, J.Z. Luo et al., Nature 420 (2002) p.302.
- [8] L. Schlapbach and A. Züttel, Nature 414 (2001) p.353.
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B, 136, (1964) 864.
- [10] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [11] P. Vajeeston, P. Ravindran, R. Vidya, H. Fjellvåg and A. Kjekshus, Phys. Rev. B, 68 (2003) 212101.
- [12] P. Vajeeston, P. Ravindran, A. Kjekshus and H. Fjellvåg, Phys. Rev. B, 69 (2004) 020104.

Chapitre I

I.1. Introduction

Les carburants fossiles (pétrole, charbon et gaz naturel) qui répondent en majeure partie à la demande d'énergie primaire dans le monde sont de plus en plus épuisés. La conjoncture économique actuelle prend en considération cette crise qui requiert des solutions rapides et efficaces. Le développement de l'énergie nucléaire, dans un premier temps, mais surtout des énergies renouvelables comme le solaire ou l'éolien paraît incontournable. Aujourd'hui les chercheurs ont trouvé un autre vecteur d'énergie qui ne soit que l'hydrogène qui présente une solution renouvelable, propre et réversible. Mais qui connaît, aussi une problématique du stockage qui freine son utilisation dans des applications mobiles. Pour résoudre ce problème les chercheurs s'intéressent, plus particulièrement, à la recherche et la prédiction des nouveaux matériaux qui peuvent stocker et utiliser l'hydrogène dans des conditions thermodynamiques très raisonnables [1]. Dans ce chapitre, des généralités sur les hydrures seront présentées, notamment sur leur formation, les méthodes de stockage de l'hydrogène et les applications de l'hydrogène comme vecteur énergétique.

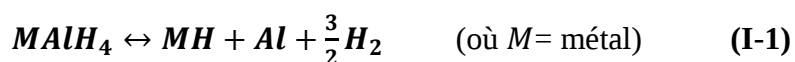
I.2 . Généralités sur les hydrures

L'ion hydrure est l'anion d'hydrogène H^- . Par extension, le terme hydrure désigne un composé chimique constitué d'hydrogène et d'un autre élément encore moins électronégatif (ou d'électronégativité comparable). À l'origine le terme « hydrure » était strictement réservé à des composés contenant des métaux, mais la définition a été étendue à des composés où l'hydrogène a un lien direct avec un autre élément et où l'hydrogène est l'élément le plus électronégatif. La conversion chimique réversible de l'hydrogène moléculaire dans un métal, présente une méthode alternative, attractive et sûre, qu'on appelle : stockage de l'hydrogène à l'état solide. Près de cinquante métaux du tableau périodique présentent une capacité d'absorber l'hydrogène atomique en grande quantité jouant ainsi le rôle d'éponges à hydrogène[2]. Certaines classes d'intermétalliques possèdent aussi dans leurs structures des sites interstitiels permettant l'insertion d'atomes de petite taille (ex. H, N, C). Les composés d'insertion, ainsi obtenus ont un intérêt à la fois fondamental et appliqué. Quand l'hydrogène est l'atome inséré, nous parlerons des hydrures.

I.3. Les hydrures ternaires : alanates

Dans cette section, les voies de synthèse sont énumérées et décrites de manière générale. Plus loin dans cette revue, plus de détails sont présentés pour chaque alanate particulier. Cependant, tous les alanates ont besoin d'atmosphères protectrices pendant la manipulation, la synthèse et les réactions d'hydrogénation ou de déshydrogénation réelles. Tous les alanates peuvent être classés comme matières dangereuses en raison de leur inflammabilité lorsqu'ils sont exposés à l'oxygène ou à l'humidité. Définitivement, ils s'enflamment et libèrent de l'hydrogène au contact de l'eau, certains plus violemment que d'autres. Ainsi, de grandes précautions et mesures de sécurité doivent être prises lors du travail avec des alanates[3].

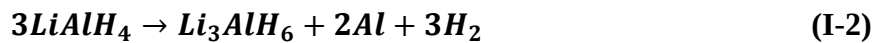
Les alanates sont fréquemment synthétisés par la réaction de métaux ou d'hydrures métalliques (exemple, NaH) avec Al, H₂ et un catalyseur dans des solvants organiques, tels que le toluène, l'hexane, le n-octane, l'éther, le diglyme, l'éther ou le tétra-hydro furane (THF) équations [4] . Souvent, un composé de Ti est utilisé comme catalyseur. En règle générale, un excès d'aluminium est utilisé. Cette méthode nécessite l'utilisation d'une pression d'hydrogène modérée à élevée (100-150 bars) et de températures modérées [120-150] °C; sauf pour le LiAlH₄, qui nécessite une pression plus élevée [350 bars]. Cette méthode peut être considérée comme très dangereuse en raison du mélange explosif de solvants organiques, d'hydrures métalliques et d'aluminium avec de l'oxygène et de l'humidité. Les matériaux ainsi produits nécessitent d'autres étapes de purification et de séchage. Fréquemment, les alanates sont conservés et vendus dans une solution de THF.selon la réaction simplifiée (I.1).



En réalité, en fonction du métal utilisé, (Na, Li ou Mg) des étapes intermédiaires apparaissent lors de la décomposition [5]. Des capacités massiques allant de 6% à 10% en fonction du métal utilisé (*i.e.* Li, Na, Ca,Mg) ont été obtenues pour des températures d'environ de 200°C à 300°C, [6]. Les cinétiques d'absorption peuvent être améliorées grâce à l'ajout de catalyseurs (Ti, V) [6]. Cependant, ces systèmes souffrent toujours de températures de sorption élevées, de cinétiques lentes

Chapitre I :HYDRURES DES ÉLÉMENTS LÉGERS

et d'une mauvaise cyclabilité. Le système qui présente une réversibilité suffisante pour des applications mobiles sont NaAlH_4 , LiBH_4 et LiAlH_4 . Toutefois, une pression de 152 bar à 170°C pendant 5h reste nécessaire pour ré-hydrogéner ce composé [6]. ont des cinétiques d'absorption et de décomposition trop lentes ou des températures d'utilisation trop élevées pour les applications envisagées ce qui conduit à ajouter des catalyseurs et des dopants. Comme l'hydrure d'aluminium ternaires de notre thèse : La phase γ - LiAlH_4 orthorhombique [7] avec Dans le groupe d'espace Pnma , quatre atomes d'hydrogène sont disposés autour de l'aluminium dans une configuration tétraédrique. $[\text{AlH}_4]^-$ séparées par Li^+ Ions, puis les paramètres structuraux de réseau structure (en Å) sont $a = 6.5196$, $b = 5.3916$, $c = 6.6471$, et les coordonnées d'atomes sont Li (0.2465; 0.25; 0.2474), Al (0.5157; 0.25; 0.8228), H1(0.2984; 0.25; 0.9591), H2 (0.7147; 0.25; 0.9614), H3 (0.4934; 0.0208; 0.2947), Les rayons Muffin-Tin R_{MT} , Les sphères MT sont choisies pour éviter le chevauchement, avec des valeurs de 0.8 Bohr pour H, 1.5 Bohr pour Al et 1.1 Bohr pour Li. Dans la phase γ - Li_3AlH_6 cubique [8] avec groupe d'espace $Fd\bar{3}$, où chaque atome Li est relié à deux coins et deux bords de ces $[\text{AlH}_6]^-$ octaèdres avec le paramètre structural de réseau structure (en Å) est $a = 13.2406$, et les coordonnées d'atomes sont Li (1/8 ; 1/8 ; 1/8), Al (0 ; 0; 0), H (0.0634; 0.9867; 0.1125), Les rayons Muffin-Tin R_{MT} sont de 0.8 Bohr pour H, 1.5 Bohr pour Li et 1.7 Bohr pour Al. Les deux composés sont de grande capacité de stockage l'hydrogène, pour la décomposition dihydrogène H_2 de LiAlH_4 , nous passons par trois étapes à températures élevées entre $[150-175]^\circ\text{C}$, et $[180-220]^\circ\text{C}$, respectivement :



Chapitre I :HYDRURES DES ÉLÉMENTS LÉGERS

selon l'équation (I-2) la décomposition dihydrogènes à température ambiante, de le composé LiAlH_4 est instable par rapport à le composé Li_3AlH_6 [7,8]. Figure (I.1)

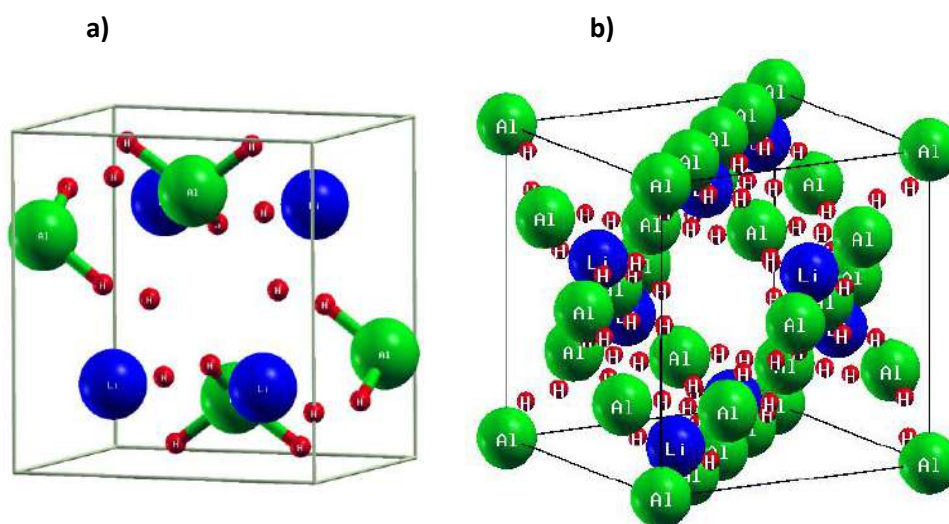


Figure I.1 : Structures des phases a) γ - LiAlH_4 et b) γ - Li_3AlH_6 .

Les alanates sont des hydrures métalliques complexes de métaux non-transitionnels. Ils sont définis par la formule générale $A_x[\text{Al}_y\text{H}_z]$, avec A comme alcalin (Li, Na) ou terre alcaline (Mg, Ca). Ils sont habituellement constitués d'un anion complexe $(\text{AlH}_4)^-$, compensé par le cation. Les atomes d'hydrogène sont covalents avec Al dans une configuration tétraédrique. Bien que de nombreux matériaux aient été rapportés pour stocker de l'hydrogène, aucun ne concilie une capacité de stockage élevée (> 5 % en masse) avec une bonne réversibilité sous des conditions proches de l'ambiante en pression et en température. Ce sont des composés où les atomes d'hydrogène établissent des liaisons ioniques ou covalentes avec les atomes métalliques adjacents. [9, 10]. Les hydrures complexes rapportés dans la littérature se divisent en deux catégories : les hydrures complexes de métaux de transition, tels que BaReH_9 et Mg_2FeH_6 et les hydrures complexes autres que les métaux de transition comme NaAlH_4 et LiBH_4 . Cependant, ces dernières années, des composés hydrogénés peu étudiés, comme les amidures et les imidures métalliques, ont montré des propriétés d'absorption et de désorption d'hydrogène intéressantes.

Suite à des recherches sur les amidures-imidures métalliques pour le stockage de l'hydrogène, des amidures d'étain (IV) ont été préparés pour la première fois.

Ces phases sont intéressantes car leur mélange avec LiH permet la préparation de matériaux capables de stocker environ 4.0 % en masse d'hydrogène de manière réversible à seulement 100°C. L'utilisation des hydrures connus jusqu'à présent pour leur capacité élevée de stockage réversible de l'hydrogène est limitée par des contraintes thermodynamiques et cinétiques. Pour les applications mobiles ou stationnaires, Gou et ses collègues [11], ont résumé les critères à optimiser pour le développement du stockage solide de l'hydrogène.

I. 3-1 Capacité des hydrures

Avant de pouvoir évaluer l'adéquation des différents matériaux à hydrure métallique pour différentes applications, les propriétés pertinentes des matériaux doivent être discutées. Les premiers paramètres clés lors de la comparaison de différentes technologies de stockage sont généralement la capacité de stockage gravimétrique et la densité énergétique volumétrique. Pour les hydrures métalliques, la capacité gravimétrique peut être calculée comme le quotient de la masse maximale d'hydrogène absorbé et de la masse du matériau hydrure et a le pourcentage de poids unitaire (% en poids)[12].

Le temps de remplissage/extraction est généralement limité par le transfert de chaleur ou les contaminations dans le matériau hydrure. Les sujets de recherche actuels sur l'amélioration de la cinétique comprennent l'amélioration des propriétés des matériaux par substitution partielle d'éléments ou l'utilisation de dopants et de catalyseurs appropriés, ainsi que les travaux sur l'amélioration du transfert de chaleur par l'augmentation de la conductivité thermique (mousse d'aluminium, etc.) ou l'amélioration de la conception des récipients (conception de canaux de refroidissement, utilisation de nervures, etc.). Comme déjà mentionné, les contaminations peuvent avoir un impact négatif sur la cinétique, donc la sensibilité aux impuretés est une autre propriété importante du matériau. Les impuretés généralement présentes dans les mélanges d'hydrogène gazeux provenant de différents procédés de production d'hydrogène comprennent l'O₂, le H₂O, le CO, le CO₂, le N₂, le NH₃ et d'autres hydrocarbures[13]. Selon l'impureté, plusieurs effets

Chapitre I :HYDRURES DES ÉLÉMENTS LÉGERS

néfastes sont décrits dans la littérature : empoisonnement (perte de capacité), retard (perte de cinétique), réactions (corrosion, par exemple) et inertage de gaz inerte. La durée de vie d'un matériau à hydrure métallique est caractérisée par sa stabilité cyclique à long terme, qui décrit la capacité de maintenir la capacité de stockage sur un certain nombre de cycles d'absorption et de désorption répétés. Au cours du cycle de l'hydrogène, les hydrures métalliques subissent une dégradation physique et chimique, entraînant une perte de capacité au fil du temps. Bien que le risque d'explosion soit nettement plus faible pour les hydrures métalliques que pour le stockage gazeux à haute pression, plusieurs matériaux MH brûlent lorsqu'ils sont exposés à l'oxygène (air), ce qui pose un problème de sécurité en cas de rupture du conteneur[13].

En général, les capacités de stockage gravimétrique des matériaux à hydrures métalliques du groupe des hydrures interstitiels varient de [1- 2] % en poids. Des capacités gravimétriques nettement plus élevées pourraient être obtenues avec des hydrures complexes. LiBH_4 est connu comme le matériau MH avec la capacité gravimétrique théorique la plus élevée de 18,5 % en poids. Les capacités de stockage et les densités d'énergie volumétrique de certains matériaux à hydrure métallique ainsi que le stockage d'hydrogène gazeux et liquide sont indiqués dans le tableau (I-1)[13].

En effet, des capacités massiques élevées (*e.g.* de l'ordre de 10%) ont été obtenues. A titre d'exemple, les capacités massique et volumique théoriques de certains de ces systèmes sont données dans le tableau (I,1) [13]. Une présentation succincte et non exhaustive des différents systèmes est proposée ici.

Chapitre I :HYDRURES DES ÉLÉMENTS LÉGERS

Tableau (I-1).: Propriétés des hydrures chimiques étudiés pour le stockage de l'hydrogène [13]

Matériau	masse volumique (g/cm ³)	capacité massique théorique (%)	Capacité volumique théorique (kg/m ³)	ΔH_f (kJ/mol H ₂)
LiAlH ₄	0.917	10.54	/	-119
NaAlH ₄	1.280	7.41	/	-113
Mg(AlH ₄) ₂	/	9.27	72.3	/
LiBH ₄	0.660	18.36	122.5	-194
NaBH ₄	1.070	10.57	113.1	-191
Mg(BH ₄)	0.989	14.82	146.5	/

Ces éléments sont classés en fonction des enthalpies de formation de leurs hydrures. (ΔH_f). En suivant la règle :

- Si $\Delta H_f < 0$, cela indique que l'hydrure est stable (pour les éléments de type A).
- Si $\Delta H_f > 0$, l'enthalpie de formation de l'hydrure est différente de zéro, cela indique que l'hydrure est instable (pour les éléments de type B).

Les valeurs présentées sont pour la substance pure. Pour le niveau du système (réservoir), une augmentation de poids d'environ 50 % et une augmentation de volume de 100 % sont attendues pour les hydrures métalliques. La plupart des matériaux du groupe des hydrures interstitiels peuvent fonctionner dans des conditions ambiantes ou proches. Selon l'application, celles-ci varient entre [0 - 100] °C et de [1 - 40] bars. La plage de fonctionnement est l'un des plus grands avantages par rapport au stockage d'hydrogène gazeux [200-1000] bars et liquide (20 K). Les hydrates élémentaires (exemple MgH₂) et complexes fonctionnent à des pressions tout aussi basses, mais nécessitent toutefois des températures nettement plus élevées de l'ordre de [100 - 400] °C selon le matériau. L'un des inconvénients les plus souvent discutés des hydrures métalliques pour le stockage par rapport au CgH₂ et au LiH₂ sont les longs temps de remplissage et d'extraction dus à la

cinétique lente. La cinétique varie fortement d'un matériau à l'autre et dépend des propriétés du matériau ainsi que des conditions de fonctionnement [14]. Cependant, pour les hydrures interstitiels, la cinétique intrinsèque elle-même est rarement le facteur limitant de la réaction.

D'autres problèmes de sécurité incluent la toxicité et l'inhalation accidentelle lors de la manipulation de poudres.. La cinétique de formation de l'hydrure est un paramètre crucial à prendre en compte lors de l'étude du mécanisme d'hydratation pour permettre une restitution rapide de l'hydrogène, en particulier pour les applications mobiles. Cela peut être Réalisé en changeant la microstructure de l'hydrure par broyage mécanique avec des éléments qui réduisent la stabilité des hydrures. L'utilisation d'additifs tels que les métaux de transition (Ti, V, Cr, etc.) peut agir en tant que catalyseurs pour améliorer la cinétique d'hydrogénation/déshydrogénation. Outre la cinétique d'activation, un autre facteur qui contribue à limiter le temps de chargement et de déchargement du réservoir est la conductivité thermique du matériau, qui a un impact significatif sur l'efficacité de l'échange thermique entre le réservoir et le milieu extérieur, ainsi que sur l'absorption de l'hydrogène.[15]. Cette conductivité est généralement basse car souvent le matériau lui-même n'est pas un bon conducteur et souvent il se présente sous forme de poudre. Pour augmenter cette conductivité thermique, des procédés de mise en forme des matériaux sont effectués. Ils consistent à l'insertion de graphite expansé ou de diverses structures en métal conducteur telles que l'aluminium (mousse métallique, ailettes, fils...) dans les composés intermétalliques, tout en conservant une grande capacité de stockage. Les sels formés à partir des ions $[\text{AlH}_4]^-$ et $[\text{BH}_4]^-$ (alanates et borohydrures) ont reçu récemment une attention particulière comme candidats potentiels pour le stockage de l'hydrogène.

L'absorption d'hydrogène peut se produire de différentes manières, notamment par la réaction directe du gaz dihydrogène (H_2) avec un matériau absorbant, ou par voie électrochimique, comme dans le cas de l'électrolyse de l'eau.

1. **Absorption par réaction directe** : Dans ce processus, le gaz dihydrogène (H_2) est absorbé par un matériau absorbant, généralement un métal ou un composé métallique, à une température et une pression données. Cette absorption se produit par une réaction réversible où l'hydrogène se lie au

matériau absorbant pour former un hydrure métallique. Par exemple, la réaction générale pour la formation d'un hydrure métallique est la suivante :



où M représente le métal ou le composé métallique, et x est le nombre d'atomes d'hydrogène absorbés. Phase d'absorption de l'hydrogène : chaleur libérée (Exothermique). Phase de désorption de l'hydrogène : chaleur doit être fournie au système (Endothermique) [16]

2. **Absorption par électrolyse de l'eau** : Dans ce processus, l'hydrogène est produit par électrolyse de l'eau, c'est-à-dire en utilisant une source d'électricité pour décomposer l'eau en hydrogène et en oxygène. L'électrolyse de l'eau peut être réalisée à température et pression ambiante en utilisant des électrolytes appropriés et une source d'électricité, telle qu'une pile électrochimique. L'hydrogène ainsi produit peut être utilisé directement ou stocké pour une utilisation ultérieure. Dans les deux cas, l'absorption d'hydrogène est un processus clé dans diverses applications telles que le stockage et la libération d'hydrogène pour les piles à combustible, le transport et le stockage d'énergie, ainsi que dans certaines réactions chimiques et procédés industriels. La capacité d'un matériau à absorber efficacement l'hydrogène dépend de ses propriétés physiques et chimiques, ainsi que des conditions de température, de pression et de composition du gaz environnant [17].

I.3.2. Les hydrures métalliques et intermétalliques

Le premier hydrure métallique a été découvert en 1866 par Thomas Graham qui s'est aperçu qu'un réservoir à dihydrogène en palladium, étanche à température ambiante, voyait la pression de gaz diminuer lorsqu'il était chauffé [18], par formation d'un hydrure de palladium. Depuis, de très nombreux métaux et composés intermétalliques pouvant absorber (et éventuellement désorber) de l'hydrogène ont été mis en évidence. Libowitz et al découvraient le premier hydrure d'intermétallique en 1958 [19]. A l'époque, les hydrures métalliques étaient développés pour servir comme ralentisseurs de petits réacteurs nucléaires. Dans les

années 1970, la découverte de l'absorption de l'hydrogène par LaNi_5 [20] a ouvert de nouvelles possibilités pour le stockage de l'hydrogène. Ainsi, les composés intermétalliques sont encore actuellement au centre d'une recherche intense. Dans ces composés, l'hydrogène pénètre le réseau métallique et partage son électron avec la bande de conduction de l'intermétallique (ou de l'élément métallique). Cette interaction permet la formation d'une liaison métallique entre le métal et l'hydrogène. Selon la différence d'électronégativité, la liaison métal-hydrogène est plus ou moins forte. Libowitz et Gibb [21] ont classé les hydrures en trois grandes familles en fonction de la force de cette liaison :

- 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 **3 à 10** ainsi que pour les lanthanides et les actinides.

- les hydrures covalents pour les éléments des groupes **11 à 14** pour lesquels la différence d'électronégativité est faible [22].

I.3.3. Formation des hydrures

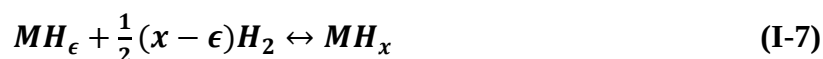
La formation d'un hydrure se déroule en trois étapes, selon le schéma généralement admis:

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



- Diffusion des atomes d'hydrogène à l'intérieur du réseau cristallin jusqu'à saturation

et formation de la phase hydrure (notée β), suivant la réaction :



- Dissolution de l'hydrogène dans **la phase β** .

Un hydrure ne peut se former que si certaines règles sont respectées. De nombreux auteurs ont tenté de déterminer pourquoi certains intermétalliques absorbent l'hydrogène et d'autres non, pourquoi certains hydrures sont stables et quels facteurs influencent la stœchiométrie. Les hypothèses émises sur le nombre de coordination

[23], la modification de la structure de bande [24], la compressibilité [25], l'énergie libre des sites cristallographiques [26] ou l'enthalpie de formation des hydrures [27,28] s'accordent en général sur un composé ou une famille mais ne sont pas généralisables à tous les hydrures. Les règles basées sur des considérations géométriques, pour la formation des hydrures sont [29]:

- pour des raisons électrostatiques, la distance minimale entre deux atomes d'hydrogène insérés doit être de 2.1Å.
- le site qui accueille l'hydrogène (en général de symétrie tétraédrique, mais aussi octaédrique voire triangulaire dans le cas des terres rares) doit avoir un rayon sphérique minimal de 0.4Å.
- deux tétraèdres présentant une face commune ne peuvent accueillir qu'un ion hydrure simultanément.
- lorsque plus d'un site satisfait à condition de taille, l'occupation se fera dans celui donnant l'empilement d'hydrogène le plus compact, tout en respectant la règle de distance minimale.
- les sites les plus gros seront occupés en priorité sauf s'ils contreviennent à une des règles précédentes (remarque : des sites trop volumineux ne permettront pas la formation d'hydrures stables)[29].

I.4. Stockage de l'hydrogène par voie solide-gaz

La combustion du dihydrogène, comme le montre l'équation ci-dessous, est non polluante et très énergétique:



Avec : $\Delta H_f = -120.4KJmol^{-1}$

Son utilisation comme carburant dans un avenir proche est donc envisagée. Deux problèmes majeurs restent toutefois à surmonter : les méthodes de synthèse actuelles sont soit polluantes (crackage d'hydrocarbures), soit d'un rendement trop faible (électrolyse de l'eau) pour produire du dihydrogène en quantité suffisante. De plus l'hydrogène est un gaz dangereux car il est explosif en présence d'air. Son stockage sous forme d'hydrure métallique permet d'apporter une réponse à ce dernier

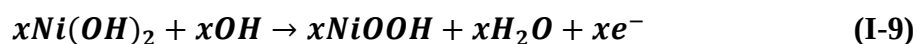
problème : l'hydrogène lié chimiquement au métal ne peut plus réagir spontanément avec l'air[30]. Ce type de stockage présente aussi l'avantage d'une grande capacité volumique de stockage, proche de celle de l'hydrogène liquide. Afin de pouvoir absorber et désorber de l'hydrogène pour des applications courantes (carburant automobile), la pression d'équilibre doit être proche de la pression atmosphérique à la température ambiante et les cinétiques d'absorption doivent être assez élevées.

Aujourd'hui, ce sont des intermétalliques dérivés de LaNi_5 qui présentent le meilleur accord avec ce cahier des charges. Toutefois, les travaux actuels s'orientent vers la recherche de matériaux plus légers (pour améliorer la capacité massique) et moins coûteux [30].

I.4.1. Stockage électrochimique de l'hydrogène

Jusqu'à présent, seule la voie solide/gaz a été largement évoquée pour insérer de l'hydrogène dans des métaux. Or il est aussi possible de former les hydrures par voie électrochimique [30]. Cette technique est notamment utilisée dans les accumulateurs «Ni-MH» (nickel-métal hydrure) où les réactions sont:

-anode :



-cathode:



Cette réaction se fait par échange d'atomes d'hydrogène sans passage par l'état gazeux.

I.5. Intérêt fondamental des hydrures

Un intérêt fondamental réside dans l'étude des hydrures dans la mesure où l'hydrogène modifie les propriétés physiques de la matrice hôte dans laquelle il s'insère [31].

Par exemple, l'insertion de H induit la supraconductivité dans les matrices des alliages du palladium avec les métaux nobles [32]. Par opposition, l'hydrogène détruit la supraconductivité de certains intermétalliques comme le cas des phases de

Chapitre I :HYDRURES DES ÉLÉMENTS LÉGERS

Laves de composition $Zr_{1-x}H_xV_2$ [33]. Par ailleurs, l'hydrogène modifie les propriétés magnétiques des sous-réseaux métalliques de la matrice hôte. Ceci est observé en particulier dans les systèmes RE_xT_y à base d'éléments de terres rares (RE) à électrons $4f$ et d'éléments de transition T de la série $3d$ ($T = Mn, Fe, Co, Ni$) à électrons localisés. L'insertion de l'hydrogène a d'une part, un effet de pression négative sur la maille favorisant la localisation des moments magnétiques des éléments de transition et conduit d'autre part, à des effets chimiques importants.

Les premières études théoriques ont commencé dans les années 50, par les travaux de *Friedel* sur l'écrantage de l'hydrogène et les enthalpies de dissolution de l'hydrogène dans les métaux nobles [33]. D'autres travaux ont suivi, jusqu'à la fin des années 1970, étudiant l'insertion de l'hydrogène dans les métaux simples dans le cadre du modèle du Jellium [34,35].

Ces différents travaux ont montré que la théorie de la réponse linéaire n'est pas suffisante pour traiter la perturbation forte introduite par le potentiel coulombien du proton, c'est-à-dire celui de l'atome d'hydrogène. Les premiers calculs *ab-initio* de structure électronique des hydrures d'intermétalliques ont été effectués au début des années 1980 [36]. Ces études sont basées sur deux modèles distincts :

a- le modèle protonique où l'hydrogène cède son électron et participe au remplissage de la bande de conduction, le niveau de Fermi devient décalé vers les plus hautes énergies.

b- le modèle anionique où le remplissage des bandes associées aux états s de l'hydrogène est situé à basse énergie et conduit à un dépeuplement de la bande de conduction du métal. Le niveau de Fermi est déplacé vers les plus basses énergies.

A partir des résultats obtenus, il est possible de conclure que les deux modèles sont primitifs pour décrire ces systèmes. Depuis, des progrès importants ont accompagné la compréhension des modifications de la structure électronique apportées par l'hydrogène. Les effets principaux sont associés à :

(i) l'expansion (ou dans quelques cas particuliers la contraction) de la maille, parfois accompagnée de changements structuraux qui modifient la symétrie des états et les largeurs de bandes.

(ii) la stabilisation des états du métal par formation de bandes liantes métal-H. Cette interaction est importante pour déplacer les états vides du métal en dessous l'énergie de Fermi.

(iii) les interactions H-H additionnelles dans les hydrures possédant plus de 2 atomes d'hydrogène par maille élémentaire induisent de nouvelles structures à basse énergie dans la densité d'états.

(iv) la présence d'électrons supplémentaires apportés par les atomes **H** et la différence entre ce nombre d'électrons et le nombre de nouveaux états conduisent au déplacement du niveau de Fermi dans la matrice hôte.

Alors que le premier facteur a un effet négatif sur la stabilité puisqu'il conduit à la décohésion du composé, les facteurs **(ii) et (iii)** contribuent à la stabilité du système ; le rôle du quatrième facteur est stabilisateur seulement dans le cas où l'énergie de Fermi de l'hydrure se déplace vers les plus basses énergies[36].

I.6. Machines thermodynamiques à hydrures

L'absorption (ou désorption) de l'hydrogène par un alliage constitue une réaction exothermique. Il devient possible, par suite, de transformer de la chaleur en énergie chimique puis de convertir cette dernière en travail ou en chaleur. A cette fin, deux hydrures ayant des caractéristiques d'absorption différentes sont couplés. Dans ces machines où l'hydrogène est le seul fluide de travail, l'énergie thermique est transférée d'une source chaude et d'une source froide vers une température intermédiaire. Ce concept thermodynamique date de l'année 1970 où il a été promu par Terry [37,38]. Orgaz et Dantzer ont étudié l'assortissement

des meilleurs couples pour satisfaire les niveaux de température requis pour différents types de machines [39]. Par ailleurs, la société JPL en collaboration avec la NASA a développé un compresseur énergétique à base d'hydrures. Ce système permet de refroidir un appareillage optique dans l'espace sans perturbation mécanique [40]. Le dispositif fonctionne en se servant de deux intermétalliques :

(1) $ZrNi$ pour absorber l'hydrogène produit par évaporation de l'hydrogène liquide, et (2) $LaNi_5$ où le nickel est substitué par l'étain pour assurer la fonction de compresseur.

I.6.1 Applications en électrochimie

Les cellules électrochimiques présentent aussi un autre mode de production de l'énergie par l'hydrogène comme dans le cas des batteries d'hydrures de Nickel [41] Figure (I.2).

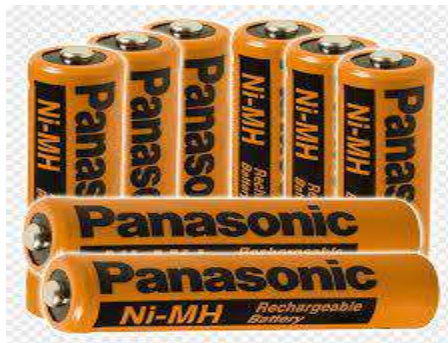


Figure I.2 : Exemples de format de batteries Ni-MH, vendues dans le commerce

Ces dernières, découvertes dans les années 1970 [42, 43], sont couramment utilisées aujourd'hui dans des applications grand public telles que l'électronique portable. La recherche se focalise sur les choix des hydrures pour l'électrode négative de ces batteries. De nombreuses propriétés restent à affiner: tenue à la corrosion, rapidité d'activation, décrépidation, tenue en cyclage, etc..

Références

- [1] M. Adel F. Al Alam, « Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures électronique et magnétique et de liaison chimique des Hydrures d'Intermétalliques ». Université Bordeaux I (2009)
- [2] Al Alam, M. Adel F. "Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures électronique et magnétique et de liaison chimique des Hydrures d'Intermétalliques". Université Bordeaux I, 2009.
- [3] G.G. Libowitz, "The Solid State Chemistry of Binary Metal Hydrides", Ed. W. A. Benjamin, Inc, New-York (1965).
- [4] M. Fichtner, O. Fuhr, O. Kircher, Magnesium alanate-a material for reversible hydrogen storage?, *Journal of alloys and compounds* **356-357** (2003) 418-422.
- [5] S-I Orimo, Y. Nakamori, J. R. Eliseo, A. Züttel, C. M. Jensen, Complex hydrides for hydrogen storage, *Chemical reviews* **170** (2007) 4111-4132.
- [6] B. Bogdanovic, M. Schwickardi, Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials, *Journal of alloys and compounds* **253-254**(1997) 1-9.
- [7] P. Vajeeston, P. Ravindran, R. Vidya, H. Fjellvåg and A. Kjekshus, *Phys. Rev. B*, **68** (2003) 212101.
- [8] P. Vajeeston, P. Ravindran, A. Kjekshus and H. Fjellvåg, *Phys. Rev. B*, **69** (2004) 020104.
- [9] D. Blanchard, H.W. Brinks, B.C. Hauback, P. Norby, Desorption of LiAlH₄ with Ti- and V-based additives, *Materials science and engineering B* **108** (2004)54-59.
- [10] Lebègue, S., Alouani, M., Arnaud, B., & Pickett, W. E. (2003). Pressure-induced simultaneous metal-insulator and structural-phase transitions in LiH: A quasiparticle study. *Europhysics Letters*, **63**(4),562–568.
- [11] Smithson, H., Marianetti, C. A., Morgan, D., Van der Ven, A., Predith, A., & Ceder, G. (2002). First-principles study of the stability and electronic structure of metal hydrides. *Physical Review B*, **66**(14), 144107.
- [12] Guo, Z. X., Shang, C., & Aguey-Zinsou, K. F. (2008). Materials challenges for hydrogen storage. *Journal of the European Ceramic Society*, **28**(7), 1467–1473.
- [13] Chaise, A., de Rango, P., Marty, Ph., Fruchart, D., Miraglia, S., Olivès, R., & Garrier, S. (2009). Enhancement of hydrogen sorption in magnesium hydride using expanded natural graphite. *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**(20), 8589–8596.
- [14] Chaise, A. (2008). Etude expérimentale et numérique de réservoirs d'hydrure de magnésium [Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble 1, Ecole doctorale de physique].
- [15] S-I Orimo, Y. Nakamori, J. R. Eliseo, A. Züttel, C. M. Jensen, Complex hydrides for hydrogen storage, *Chemical reviews* **170** (2007) 4111-4132.
- [16] T. Graham, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **156** (1866) 399.
- [17] "Hydride Information Center", *site de Sandia National Laboratories* [En ligne].<http://hydpark.ca.sandia.gov> (page consultée le 28 mai 2004). December 2014.
- [18] G. G. Libowitz, H. F. Hayes et T. R. P. Gibb Jr., *J. Phys. Chem.* **62**, 76 (1958).
- [19] J. H. N. Van Vucht, F. A. Kuijpers et H. C. A. M. Bruning, *Phillips Res. Rep.* **25**, 133(1970).

- [20] G.G. Libowitz, “*The Solid State Chemistry of Binary Metal Hydrides*”, Ed. W.A.Benjamin, Inc, New-York (1965).
- [21] T.R.P. Gibb Jr., “*Primary Solid Hydrides, Progress in Inorg. Chem.*”, Ed. Interscience Publishers, Inc, New-York (1965).
- [22] D.A. Robins, *J. Less-Common Met.*, **1**, 396 (1959).
- [23] A.C. Switendick, *J. Less-Common Met.*, **74**, 199 (1980).
- [24] T. Takeshita, K.A. Gschneidner Jr., D.K. Thome, O.D. McMasters, *Phys. Rev. B*, **21**,5636 (1980).
- [25] C.E. Lundin, F.E. Lynch, C.B. Magee, *J. Less-Common Met.*, **56**, 19 (1977).
- [26] H.H. Van Mall, K.H.J. Buschow, A.R. Miedema, *J. Less-Common Met.*, **35**, 65 (1974).
- [27] J. Shinar, I. Jacob, D. Davidov, D. Shaltiel, *Proceeding of International Symposium on Hydrides for Energy Storage, Geilo*, Ed. A.J. Andresen, A.J. Maeland, Pergamon, Oxford 235 (1978).
- [28] M. PASTUREL, thèse « *Modification par hydruration des propriétés structurales et physiques des intermétalliques CeTX (T = Mn, Ni, Cu ; X = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn)* », (septembre 2004).
- [29] Y. Fukai, *The Metal-Hydrogen System*, Springer Series in Materials (1993).
- [30] B. Strizker et H. Wuhl, *Topics in Applied Physics: Hydrogen in Metals II* **29**, Springer Verlag (1978).
- [31] V. A. Marchenko et V. M. Polovov, *J. Exp. Theor. Phys* **51**, 535 (1980).
- [32] J. Friedel, *Phil. Mag.* **43**, 153 (1952).
- [33] Z. D. Popovic et M. J. Scott, *Phys. Rev. Lett.* **33**, 1164 (1974).
- [34] Z. D. Popovic, M. J. Scott, J. P. Carbotte et G. R. Piercy, *Phys. Rev. B* **13**, 590 (1976).
- [35] M. Gupta, *J. Less-Common Met.* **88**, 221 (1982).
- [36] J. M. Welter, *J. Less-Common Met.* **104**, 251(1984).
- [37] L. E. Terry, United States Patent 4055962 (1977).
- [38] E. Orgaz et P. Dantzer, *J. Less-Common Met.* **131**, 385 (1987).
- [39] B. D. Freeman, E. L. Ryba, R. C. Bowman Jr. et J. R. Phillips, *Int. J. Hydrogen Energy* **22**, 1125 (1997).
- [40] W. Guoliang, L. Rengui, Z. Chunbo, C. C. Chan, 2008 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference, VPPC 2008, art. No 4677793.
- [41] M. Earl et J. Dunlop, *COMSAT tech. Rev.* **3**, 437 (1973).
- [42] H. Ewe, E. W. Justi et K. Stephan, *Energy Conversion* **13**, 109 (1973).
- [43] M. Prina, J. G. Kulleck et R. C. Bowman Jr., *J. Alloys Comp.* **330-332**, 886 (2002).

Chapitre II

Chapitre

Chapitre II : Théorie et méthode de calcul

II.1. Introduction

Les propriétés physiques d'un système solide, illustré par l'image d'électrons légers en mouvement autour de noyaux lourds, dépendent du comportement de sa structure électronique. Pour mieux comprendre et exploiter les différentes propriétés des matériaux on doit étudier le système des électrons en interaction entre eux et avec les noyaux. La résolution des problèmes quantiques des systèmes physiques de différentes natures est réalisée sur la base d'une application des concepts de la mécanique quantique et d'un certain nombre d'approximations simplificatrices de manière à permettre une description microscopiques des propriétés et des phénomènes de l'état fondamental des systèmes physiques. Le calcul de l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal est très difficile, chaque particule interagit avec toutes les autres particules. De plus, l'interaction coulombienne est de longue portée et écrantée, en raison de fortes corrélations entre les électrons. Ce qui rend la résolution de ce type de problème quasiment impossible, il faut donc faire appel à quelques approximations. Une des méthodes les plus utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*), développée par *Hohenberg* et *Kohn* [1]. Dans ce chapitre, on décrit la théorie de la *DFT* et les aspects de ses implémentations pratiques

II.2. Equation de Schrödinger à un électron

Considérons un système matériel constitué par N électrons et M noyaux atomiques. En mécanique quantique non-relativiste toute l'information est contenue dans la fonction d'onde, dont l'évolution est régie par l'équation de Schrödinger dite dépendante du temps. L'équation de Schrödinger est une équation de base dans la mécanique quantique, décrivant l'évolution dans le temps du vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ d'un système quantique arbitraire. C'est une équation aux valeurs propres pour l'opérateur hamiltonien du système et ses solutions sont des fonctions propres ψ (ou des combinaisons linéaires de fonctions propres) de l'hamiltonien [2]. Pour un système non relativiste, indépendant du temps, on écrit l'équation de Schrödinger comme suit :

$$\mathbf{H}\psi = E\psi \quad (\text{II-1})$$

Chapitre II : Théorie et méthode de calcul

Où : H représente l'hamiltonien du système, ψ sa fonction propre et E l'énergie propre. La fonction d'onde ψ dépend de toutes les particules de cristal. L'hamiltonien H contient différentes formes d'énergie :

$$H = T_e + T_n + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (\text{II-2})$$

T_n et T_e sont les opérateurs d'énergie cinétique des noyaux et des électrons, respectivement qui s'expriment tout deux sous la forme :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 R_i}{M_i} \quad (\text{II-3})$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 r_i}{m_e} \quad (\text{II-4})$$

Les opérateurs d'énergie potentielle : noyau-noyau, électron-noyau et électron-électron sont les sommes des interactions coulombiennes entre particules chargées :

$$\tilde{V}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} \quad (\text{II-5})$$

$$\tilde{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_j \frac{e^2 Z_i}{|R_i - r_j|} \quad (\text{II-6})$$

$$\tilde{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II-7})$$

Les équations utilisées dans ce manuscrit sont exprimées en unités atomiques (u.a.)

Chapitre II : Théorie et méthode de calcul

($\hbar^2 = e^2 = m = \hbar\pi\epsilon_0 = 1$). La résolution exacte de l'équation de Schrödinger (I-1) n'est possible que pour les systèmes hydrogénoides. Effectivement lorsque le nombre des électrons augmente, les difficultés du calcul augmenteraient aussi. Ainsi, dans le cas d'un système à N électrons où les fonctions d'ondes dépendent de N coordonnées tridimensionnelles, la fonction globale dépend de $(3N+3M)$ variables. Ce qui est une tâche impossible à réaliser. Il faut faire appel à d'autres approximations, en particulier à celle de *Born-Oppenheimer*.

II.3 . Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation proposée par *Born* et *Oppenheimer* [3], visait à simplifier l'équation de Schrödinger (I-1), en tenant en compte l'énorme différence de masse qui existe entre les électrons et les noyaux. On peut donc, découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, en estimant que leur mouvement est beaucoup plus lent que celui des électrons : on les considère comme fixes dans l'étude du mouvement des électrons du système. On traite alors les distances internucléaires comme des paramètres. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. On définit alors l'hamiltonien électronique comme suit :

$$H = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} \quad (II-8)$$

La difficulté réside toujours dans le terme V_{e-e} , qui est contrairement à T_e et V_{e-n} , couple les coordonnées de tous les électrons en interaction, ce qui fait de la résolution analytique de l'équation de Schrödinger toujours impossible, même par voie numérique, sauf dans des cas très simples comme celui de l'atome d'hydrogène.

II.4 . Approximation de Hartree-Fock

Dans l'approximation *Hartree* [4], on considère que le mouvement des électrons est indépendant et peut être réduit à la dynamique d'une particule évoluant dans le champ de M noyaux et celui généré par les autres $(N-1)$ électrons.

Chapitre II : Théorie et méthode de calcul

La fonction d'onde à N électrons $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ est séparable en un produit de fonctions d'ondes à un seul électron $\Psi_i(r_i)$:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2), \dots, \Psi_N(r_N) \quad (\text{II-9})$$

Une solution à $H\psi = E\psi$ est donnée pour tout état qui respecte la condition de stationnarité :

$$\delta = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = 0 \quad (\text{II-10})$$

Chaque fonction d'onde à une particule est alors solution de l'équation de *Schrödinger* à un électron :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext} + \Phi \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{II-11})$$

Où : V_{ext} est le potentiel du aux noyaux et Φ le champ moyen représentant l'interaction coulombienne avec les autres électrons donnée par l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 \Phi_i = 4\pi \sum_{j=1, j \neq i}^N |\Psi_j|^2 \quad (\text{II-12})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à dire que le mouvement des électrons est supposé non corrélé. Cci a deux conséquences importantes :

- _ La répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique est surestimée.
- _ Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en considération.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première. Pour corriger ce défaut, *Fock* [5] a proposé le principe d'exclusion de *Pauli*, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de *Slater* composé de fonctions mono-électroniques et est antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons ;

$$\Psi^{\text{HF}}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \varphi_1(\mathbf{x}_1) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{x}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\mathbf{x}_N) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{x}_N) \end{bmatrix} \quad (\text{II-13})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation.

Ces méthodes sont utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont inexploitable. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la *Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)*.

II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : *Density Functional Theory*) est une méthode qui permet en substance de réduire le problème complexe d'un gaz d'électrons interagissant fortement (en présence de noyaux atomiques), à savoir la description par la mécanique quantique des systèmes physiques réels (non relativistes), au problème plus simple de l'évolution d'un seul électron circulant dans un potentiel effectif non local. C'est le cas de la plupart des études actuelles par calculs de premier principe. Son histoire remonte à la première trentaine du 20ème siècle. En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique a pour origine les débuts de la mécanique avec les travaux de *Thomas* [6] et *Fermi* [7] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Mais la DFT a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de *Hohenberg* et *Kohn* [8]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique $\rho(r)$ au lieu de sa fonction d'onde à N corps comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock.

II.5.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

- **Théorème 1** : Le potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$ est déterminé de façon unique, à une constante près, par la densité de l'état fondamental $\rho(r)$. Comme $V_{\text{ext}}(r)$ définit à son tour l'Hamiltonien $\hat{H}$, toutes les propriétés de l'état fondamental à plusieurs particules sont déterminées par $\rho(r)$.

Chapitre II : Théorie et méthode de calcul

$$E = E [\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II-14})$$

La conséquence de ce premier théorème est que la densité de l'état fondamental détermine le potentiel externe et ainsi l'Hamiltonien du système à une constante près. Elle détermine également la fonction d'onde de l'état fondamental, qui devrait être obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger électronique. En principe, la résolution de cette dernière avec cet Hamiltonien donnera accès à toutes les fonctions d'onde (états fondamentaux et excités) ainsi qu'aux énergies correspondantes). Par conséquent, ceci entraîne que toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité de l'état fondamental [9]. Cependant, la question qui se pose ici est : comment pouvons-nous être sûrs qu'une telle densité est vraiment la densité de l'état fondamental que nous recherchons ? La réponse à cette question est donnée par le deuxième théorème de *Hohenberg-Kohn* qui établit le caractère variationnel de la fonctionnelle de l'énergie $E[\rho]$ et il s'énonce de la manière suivante:

-Théorème 2 : *On peut définir une fonctionnelle universelle de l'énergie $E[\rho]$ en terme de la densité $\rho(\mathbf{r})$, valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$. Pour chaque $V_{ext}(\mathbf{r})$ particulier, l'énergie exacte de l'état fondamental du système est le minimum global de cette fonctionnelle et la densité qui minimise la fonctionnelle de l'énergie est la densité exacte de l'état fondamental.*

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II-15})$$

(ρ_0) la densité de l'état fondamental

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho] \quad (\text{II-16})$$

Où V_{ext} représente le potentiel externe agissant sur les particules. Tandis que $F[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de *Hohenberg et Kohn*, avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | T + V | \Psi \rangle \quad (\text{II-17})$$

Chapitre II : Théorie et méthode de calcul

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, le théorème de *Hohenberg* et *Kohn* ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho(\vec{r})]$.

II.5.2. Les équations de Kohn-Sham.

L'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction étant inconnue, *Walter Kohn* et *Lu Sham* [10] ont proposé en 1965 une découverte qui consiste à remplacer le système d'électrons en interaction, impossible à résoudre analytiquement, par un problème d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe.

Mathématiquement, cela revient à exprimer la fonctionnelle énergie totale de *Hohenberg* et *Kohn* décrite comme :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II-18})$$

Où :

T_0 : est l'énergie cinétique du système sans interaction

V_H : désigne le terme Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons).

V_{xc} : le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation.

V_{ext} : inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans la description des états des électrons libres. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$. L'équation de Schrodinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{d^3 r_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \rho(\mathbf{r}_j) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) . \quad i=1, \dots, N \quad (\text{II-19})$$

Où : le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

Chapitre II : Théorie et méthode de calcul

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II-20})$$

La densité de l'état fondamental est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\text{occup}} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II-21})$$

La résolution des équations de *Kohn-Sham* va permettre de déterminer les orbitales $\varphi_i(\mathbf{r})$ qui vont reproduire la densité électronique du système multiélectronique d'origine. Le potentiel effectif monoélectronique apparaissant dans l'équation (I-19) peut être exprimé de manière plus détaillée comme $V_{\text{ext}} + V_H + V_{xc}$. Le premier terme est le potentiel externe créé par les noyaux, le deuxième exprime l'interaction coulombienne classique entre paire d'électrons (et est également appelé potentiel Hartree). Le dernier terme est le potentiel d'échange-corrélation et contient, outre l'échange et la corrélation électronique, les corrections à l'énergie cinétique. Celle-ci n'est pas connue exactement, le choix d'une fonction d'échange et de corrélation approximée constitue l'un des principaux choix d'approximation en DFT dans l'approche *Kohn-Sham*. L'équation (1-19) peut être vue comme une équation de *Schrödinger* à une particule où le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif. Le potentiel d'échange-corrélation dépend de la densité électronique, qui elle-même est calculée à partir des fonctions d'ondes des électrons indépendants, qui elle-même dépend du potentiel calculé à partir de la densité, etc. Cette approche conduit donc à un traitement dit *self-consistent field* (ou méthode du champ auto-cohérent) : en partant d'une fonction d'essai de départ, on calcule en boucle les valeurs de densité, potentiel et fonctions d'ondes jusqu'à une situation stable où ces différentes valeurs n'évoluent presque plus.

II.5.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation

La seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans le formalisme de *Kohn* et *Sham* est la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Ainsi, pour résoudre les équations de *Kohn* et *Sham*, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées.

Chapitre II : Théorie et méthode de calcul

En général, les effets dus aux interactions entre les électrons peuvent être classés en trois catégories : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique. L'effet d'échange, appelé aussi la corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale ; le principe de Pauli dit que la probabilité de trouver deux électrons de même spin dans le même endroit est nulle. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de *Hartree-Fock* à cause de l'antisymétrie du déterminant de **Slater** représentant la fonction d'onde. La corrélation de Coulomb provient de la charge de l'électron et précisément de la répulsion électrostatique entre les électrons en $\frac{1}{|r-r'|}$. Elle correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de coeur. Contrairement à l'effet d'échange, la corrélation de Coulomb ne dépend pas de spin. Cet effet est négligé par la théorie de *Hartree-Fock*. Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de "*self-interaction*", qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons. La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

II.5.3.a. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approche de la densité locale (Local Density Approximation LDA) découle directement du modèle du gaz homogène d'électrons. Elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$. C'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. Ce qui revient à effectuer les deux hypothèses suivantes :

- Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point $\vec{r}$.
- La densité $\rho(\vec{r})$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de $\vec{r}$.

L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{II-22})$$

Chapitre II : Théorie et méthode de calcul

Où : $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

A partir de $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$, le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}^{LDA}(\vec{r})$ peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r})\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{II-23})$$

La LDA suppose que la fonctionnelle $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ est purement local. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \epsilon_x[\rho(r)] + \epsilon_c[\rho(r)] \quad (\text{II-24})$$

Où : $\epsilon_x[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et $\epsilon_c[\rho(r)]$ est l'énergie de corrélation.

L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée, en $\rho^{1/3}$ par la formule de *Dirac-Fermi* et définie, en unités atomiques comme suit :

$$\epsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -0.4581/r_s \quad (\text{II-25})$$

Avec $\rho = (\frac{4\pi r_s^3}{3})^{-1}$ Le terme de corrélation a été estimé en premier par *Wigner* par :

$$\epsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (\text{II-26})$$

Par ailleurs, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres a été modélisée par *Ceperly* et *Alder* [11], et a été donnée par *Perdew* et *Zunger* [12] par :

$$\epsilon_c[\rho(\vec{r})] = \frac{-0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} \quad r_s > 1 \quad (\text{II-27})$$

$$\epsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -0.048 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116r_s + 0.002r_s \ln r_s \quad r_s < 1 \quad (\text{II-28})$$

La fonctionnelle ϵ_{xc} peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de *Wigner* [13], *Ceperly* et *Alder* [11],

Chapitre II : Théorie et méthode de calcul

Perdew et Zunger [12], Kohn et Sham [10], Hedin et Lundqvist[14] et Perdew et Wang [15]. Pour les systèmes magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA) : *Local Spin Density Approximation*), où l'énergie d'échange et corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin, haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (\text{II-29})$$

II.5.3.b. Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approche LDA s'est fondé sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogènes, et de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA (*Generalized gradient approximation*), parfois aussi appelées méthodes non locales, elles ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à dire sa dérivée première). De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) f[\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (\text{II-30})$$

$f[\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})]$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient, et si on tient compte du spin, l'équation (II-30) s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int d^3\mathbf{r} f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla \rho_{\uparrow}, \nabla \rho_{\downarrow}) \quad (\text{II-31})$$

Les paramétrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles, celles de Perdew et al. (1992) [16] et Perdew et al. (1996) [17]. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [18] et Perdew [19].

II.5.3.c- Approximation PBE-GGA

Comme un exemple de fonctionnelles d'échange-corrélation GGA, l'expression de la fonctionnelle proposée par *Perdew-Burke-Ernzerhof* (PBE) [17], celui utilisée dans la présente thèse. Elle a apporté une amélioration par rapport à (*LDA*) pour les paramètres de réseau et module de compressibilité des solides. L'approximation (*PBE*) a des caractéristiques intéressantes, principalement parce que c'est une approximation GGA. Les différents paramètres apparaissant dans les équations ci-dessus ne sont pas ajustés à partir des valeurs expérimentales, mais elles sont déterminées à partir de diverses conditions. Exemple, lorsque la densité devient constante, le gaz homogène d'électrons doit être retrouvé. Aussi, les comportements asymptotiques des énergies et des potentiels doivent être respectés. Toutes les conditions auxquelles doivent satisfaire les paramètres ont été données par *Perdew et al.* [17-21].

II.5.4 Résolution des équations de Kohn-Sham

Les équations de *Kohn Sham* doivent être résolues numériquement selon un processus itératif. Afin de pouvoir résoudre ces équations de manière numérique, un certain nombre d'approximations peut ou doit être envisagés. *Klaus Capelle* [22] recense ainsi deux types d'approximations qui peuvent globalement être distinguées en DFT. L'une est purement conceptuelle et concerne l'interprétation à donner aux valeurs propres obtenues après résolution. Il ne s'agit donc pas exactement d'une approximation mais plutôt d'une réflexion sur la signification physique des valeurs propres. Le deuxième type d'approximation est d'ordre "technique" et concerne les choix effectués pour simplifier la résolution des équations ; il s'agit principalement du choix des fonctions de bases et de la réduction du nombre d'électrons à prendre en considération dans les calculs (c'est-à-dire l'utilisation de pseudopotentiel). Ces deux approches seront brièvement décrites ci-dessous.

II.5.4.a-Choix des fonctions de base

La résolution des équations de *Kohn* et *Sham* (II-19) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de *Kohn-Sham* (KS) écrites sous la forme :

Chapitre II : Théorie et méthode de calcul

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II-32})$$

Où : les $\phi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement.

La résolution des équations de *Kohn* et *Sham* revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de *KS* pour les points de symétrie dans la première zone de *Brillouin* permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure (II.1). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire

$$(H - \epsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II-33})$$

où H représente la matrice hamiltonienne, S la matrice de recouvrement et ϵ_i les valeurs propres. Les C_i sont des vecteurs contenant les coefficients C_{ij} , pour chaque orbitale $\phi_j(\vec{r})$. Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II-21).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II-34})$$

i représente la $i^{ème}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

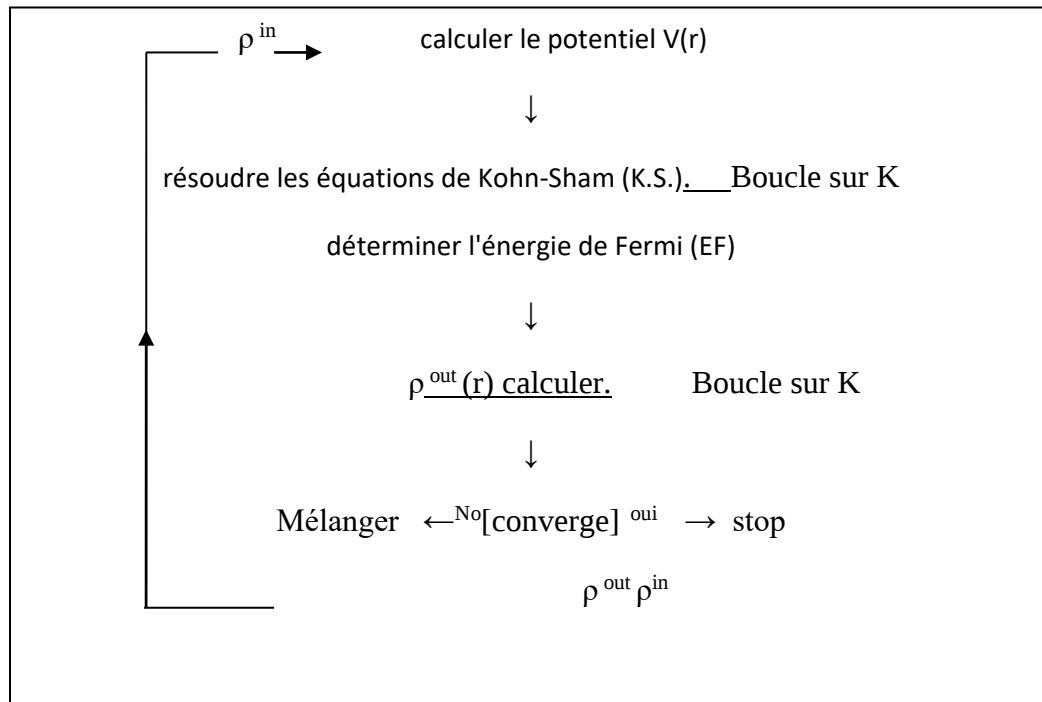


Figure II.1: Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité

Alors ,la théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'onde pour la résolution des équations de Khon-Sham. Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, leur point commun est la résolution des trois équations de Kohn et Sham de façon autocohérente. Ces méthodes sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :□

1-Les méthodes *empiriques* pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.

2-Les méthodes *semi-empiriques* pour lesquelles les calculs nécessitant à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.

3 -Les méthodes *ab-initio* pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts

Chapitre II : Théorie et méthode de calcul

théoriques appelées les méthodes de *premier principe*, parmi lesquelles on peut citer quelques groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de *Schrödinger* et qui sont basées sur la *théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)* :

- Méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (*LCAO*) [23, 24] qui permettent de traiter les métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des *ondes planes orthogonalisées (OPW)* [24, 25] applicables aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type *ondes planes augmentées (APW)* [26] et la méthode de la fonction de *Green* de *Korringa, Kohn et Rostoker (KKR)* [27, 28] applicables à une plus grande variété de matériaux.
- Les méthodes linéarisées mises au point par *Andersen* [29] : *Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)* et *orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO)*, permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

II.6. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées de potentiel total (FPLAPW)

La méthode *LAPW (Linearized Augmented Plane Wave)* correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (*APW*) élaborée par *Slater* [26,30,31]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode *APW* et ces motivations dans la méthode (*LAPW*).

II.6.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater a développé la méthode *APW (augmented plane wave)* dans son article [26]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel est de la forme « *Muffin-Tin* » (*MT*) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère *MT* de rayon R_M . Entre les atomes le potentiel peut être considéré comme étant lisse. En conséquence, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de *Schrödinger* à l'intérieur de la sphère *MT* et ondes planes dans la région interstitielle (Figure II.1)

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm} & r < R_{MT} \end{cases} \quad \text{(II-32)}$$

APW

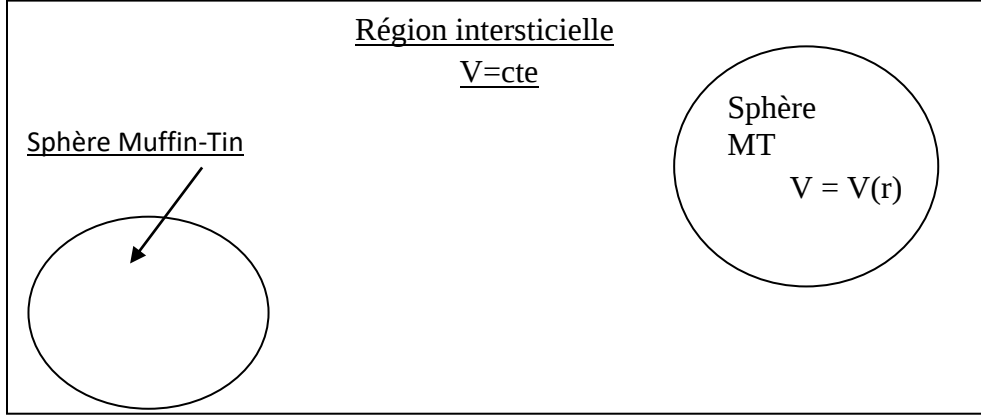


Figure II-1 Potentiel du Muffin – Tin

Où : R_{MT} représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme:

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r U_l(r) = 0 \quad (\text{II-33})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II-2) sont automatiquement orthogonales à tout état propre du coeur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [29] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante:

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II-34})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II-34) et en l'intégrant par partie.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.

Chapitre II : Théorie et méthode de calcul

Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique lorsque E_l est une valeur propre. Pour assurer la continuité de la fonction $\varphi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} , doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(R_{MT})} \sum C_G j_l(|K + g|R_{MT}) Y^*(K + G) \quad (\text{II-35})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW). Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_{MT})$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II-35). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_{MT})$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par *Koelling* [32] et par *Andersen* [29]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\varphi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(R_{MT})$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II.6.2. Principe de la méthode FP-LAPW

La méthode LAPW dans sa version potentiel complet va au-delà de l'approximation Muffintin: le potentiel n'est pas contraint à être sphérique dans les sphères et constant entre elles. Ces méthodes dites à potentiel complet sont d'une très

Chapitre II : Théorie et méthode de calcul

grande précision pour le calcul de l'énergie totale. FP-LAPW est donc une méthode qui a le double avantage d'offrir une description complète du potentiel ainsi que des électrons. Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $U'_l(r)Y_{lm}(r)$. par rapport à l'énergie. Les fonctions U sont définies comme dans la méthode APW (II-2) et la fonction $U'_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] rU'_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II-36})$$

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

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U'_l(r)] Y_{lm} & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II-37})$$

LAPW

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $U'_{lm}(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères. Les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction $U_l(r)$ peut être développée en fonction de sa dérivée $U'_l(r)$ et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) U'_l(E, r) + O((E - E_l)^2). \quad (\text{II-38})$$

Où: $O((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

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

Chapitre II : Théorie et méthode de calcul

à la méthode *APW* qui reproduit les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode *FP-LAPW* entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(\epsilon - E_l)^2$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions *LAPW* forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie.

En général, si $U_l(r)$ est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée $U'_l(r)$ sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère *MT* ne se posera pas dans la méthode *LAPW*. *Takeda* et *Kubler* [33] ont proposé une généralisation de la méthode *LAPW* dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possède son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode *LAPW* standard pour $N=2$ et E_{L1} proche de E_{L2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode *FP-LAPW* standard. *Singh* [34] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de *cut-off* des ondes planes.

II.6.3. Le rôle des énergies de linéarisation E_l

Les fonctions d'ondes augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $U'_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales à n'importe quel état de coeur strictement limité à la sphère muffin-tin. Mais cette condition d'orthogonalité n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de coeur avec le même l , et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-coeur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode *APW*, alors que la non orthogonalité de quelques états de coeur dans la méthode *FP-LAPW* exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

Un problème très fréquent rencontré lorsqu'il y a chevauchement entre la base *LAPWs* et les états de coeur, c'est l'apparition d'une fausse composante dans le spectre d'énergie appelée " bande fantôme ". Ces bandes fantômes sont facilement identifiables; elles ont une petite dispersion et elles sont hautement localisées dans la sphère. La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales.

Chapitre II : Théorie et méthode de calcul

Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Cependant, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes et pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

II.6.4 Construction des fonctions radiales

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle et fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT avec la condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer :

- Les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $U'_l(r)$
- Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cut-off du moment angulaire l_{max} et pour la représentation du cut-off G_{max} des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon R_{MT} . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cut-off, tels que $R_{MT}G_{max} = l_{max}$, ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FPLAPW est assurée pour $R_{MT}G_{max}$ compris entre 5 et 9.

II.7. Le code WIEN2k

Il existe un grand nombre de codes de calculs basés sur la DFT. Ils diffèrent principalement dans leur vitesse informatique, exactitude et applicabilité générale. Dans ce travail, nous utiliserons le code de calcul WIEN2K.

La méthode FP-LAPW a implémenté dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par **Blaha**, **Schwarz** et leurs collaborateurs [35]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [36], les minéraux [37], les surfaces des métaux de transition [38], les oxydes non ferromagnétiques [39], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [40].

Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [41], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [42]. le code WIEN sont liés par le C-

Chapitre II : Théorie et méthode de calcul

SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

II.7.1. Initialisation

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

NN : un sous-programme permettant de vérifier les distances entre plus proches voisins (le non chevauchement des sphères) et les positions équivalentes ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère par rapport au remplissage max de la maille.

LSTART : il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

SYMMETRY : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

KGEM : il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

DSTART : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

II.7.2 Calcul auto-cohérent (ou self-consistant)

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

LAPW0 : il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

LAPW1 : il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

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

LCORE : il calcule les états et les densités de coeur.

MIXER : il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de coeur).

Chapitre II : Théorie et méthode de calcul

II.7.3. Détermination des propriétés

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :

TETRA : calcule la densité d'état totale et partielle.

SPAGHETTI : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.

OPTIC : calcule les propriétés optiques.

XSPEC : calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X

Références

- [1]. P. Hohenberg and W. Kohn ,Phys.Rev. **B136**, 864 (1964).
- [2] E. Schrödinger, *Ann. Physik* **84**, 361 (1926).
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **87**, 457 (1927).
- [4] D.R. Hartree, *Proc.Camb. Philos. Soc.* **24**, 89 (1928)
- [5] V. Fock, *Z.Phys.* **61**, 126 (1930); **62**, 795 (1930).
- [6] L. H. Thomas. *Proc. Camb. Philos. Soc.*, **26**, 376 (1930).
- [7] E. Fermi, *Z. Phys.* **48**, 73 (1928).
- [8]P. Hohenberg and W. Kohn ,Phys.Rev. **B136**, 864 (1964).
- [9] Richard M. Martin, *Electronic structure Basic Theory and Practical Methods* (CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, UK 2004).
- [10]W. Kohn and L.J. Sham, *Phys.Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [11] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **B 23**, 5048 (1980).
- [12] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [13]E.Wigner, *Phys.Rev.* **46**, 1001 (1934).
- [14] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* **4**, 2064 (1971).
- [15] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [16] J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **43**, 6671 (1992).
- [17] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev.Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [18] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [19] J. P. Perdew in ‘*Electronic Structure of Solids*’, *AcademieVerlag*, Berlin, 11(1991).
- [20] F. Tran and P. Blaha, *PhysRev.Lett* **102**, 226401 (2009).
- [21] A. D. Becke and E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **124**, 221101 (2006).
- [22] Klaus Capelle, « *A bird's-eye view of density-functional theory.*», *Braz. J. Phys.*, vol. 36, no 4A, 1318-134 (2006).
- [23] F. Bloch, *Z. Phys.* **52**, 555(1928).
- [24] J.C. Slater, « *Quantum Theory of Molecules and Solids* », V2, Ch. 8 (1965).
- [25] C. Herring, *Phys. Rev.* **57**, 1169 (1940).
- [26] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
- [27] J. Koringa, *Physica***13**, 392 (1947).
- [28] F.S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.* **124**, 1786 (1961).
- [29] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [30] J.C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* **1**, (1964) 35.
- [31] T.L. Loucks, « *The Augmented Plane Wave Method* », Benjamin, New York (1967).
- [32] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* **5**, 2041 (1975).
- [33] T. Takeda and J. Kubler, *J.Phys. F* **5**, 661 (1979).
- [34] D. Singh, *Phys. Rev. B* **43**, 6388 (1991).
- [35] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, *Computer Code WIEN93*, Technical University
- [36] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, “Charge distribution and electric-field gradients in YbaCuO”, *Phys. Rev. B*, **42**, 2051 (1990).
- [37] B.Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, “Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite“, *Am. Mineralogist*, **81**, 545 (1996).

Chapitre II : Théorie et méthode de calcul

- [38] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler, “Frustrated H-induced instability of Mo (110)”, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 1387 (1995).
- [39] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl and M. Scheffler, “The hematite (α -Fe₂O₃) (0001) surface: Evidence for domains of Distinct chemistry”, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 1038 (1998).
- [40] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, “Determination of the nuclear quadruple moment of ⁵⁷Fe”, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 3545 (1995).
- [41] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, **WIEN97**, Technical University, Vienna, (1997).
- [42] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *WIEN2k, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, ISBN 3 - 9501031-1-2 (2001).

Chapitre III

Chapitre III : RÉSULTATS ET DISCUSSION

III.1. INTRODUCTION

Les résultats calculés dans cet article ont été obtenus en utilisant la méthode de l'onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel plus orbitales locales (FP-LAPW + lo) [1-4] dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [3, 4] telle qu'implémentée dans le code WIEN2k [5, 6]. Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cut-off du moment angulaire I_{max} et pour la représentation du cut-off G_{max} des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon R_{MT} . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cut-off, tels que $R_{MT}G_{max} = I_{max}$, ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FPLAPW est assurée pour $R_{MT}G_{max}$ compris entre 5 et 9 [5, 6].. Les fonctions de base ont été étendues jusqu'à $R_{MT} \times K_{max} = 7$, où R_{MT} est le plus petit de tous les rayons de la sphère MT et K_{max} est la valeur maximale du vecteur d'onde K. Le nombre de points K qui assure la convergence totale de l'énergie dans toute la zone de Brillouin, était de 1000 pour la structure orthorhombique γ -LiAlH₄ et de 1000 pour la structure cubique γ -Li₃AlH₆. Les calculs auto-cohérents sont considérés comme convergents lorsque l'énergie totale devient stable dans un rayon de 0.1 mRyd. Les nombres quantiques sont illustrée dans le tableau (III-1) [5, 6] suivant :

Tableau (III-1) : Montrant la distribution des électrons sur les couches à l'aide de nombres quantiques :

Couche	Nombre quantique principal : N	Sous Couche	Nombre quantiques secondaire : L	Nombre quantiques magnétique : M	Spin Z	Nombre D'états Quantiques	Nombre D'états Par Etats	Nombre D'électrons Par couche
K	1	S	0	(0)	+1/2, -1/2	1	2	2
L	2	S	0	(0)	+1/2	1	2	8
		P	1	(-1,0,1)	-1/2	3	6	
M	3	S	0	(0)	+1/2	1	2	18
		P	1	(-1,0,+1)	-1/2	3	6	
		d	2	(-2,-1,0,+1,+2)		5	10	

Chapitre III : RÉSULTATS ET DISCUSSION

Cette méthode utilise la géométrie muffin-étain séparant l'espace en sphères distinctes et en une région interstitielle. Pour le potentiel de corrélation d'échange, nous avons utilisé l'approximation de gradient généralisée telle que définie par Perdew et al. [7-10]. Nous avons utilisé l'approche relativiste scalaire. Dans le calcul, les états H ($1s^1$), Li ($1s^2 2s^1$) et Al ($2p^6 3s^2 3p^1$) sont traités comme des électrons de valence. Les rayons muffin-étain R_{MT} , qui sont choisis de telle sorte que les sphères MT ne se chevauchent pas, sont considérés comme 0.8 Bohr pour H, 1.5 Bohr pour Al et 1.1 Bohr pour Li dans la phase γ -LiAlH₄ (Fig.III. 1a) [11], et 0.8 Bohr pour H, 1.5 Bohr pour Li et 1.7 Bohr pour Al dans la phase γ -Li₃AlH₆ (Fig.III. 1b) [12].

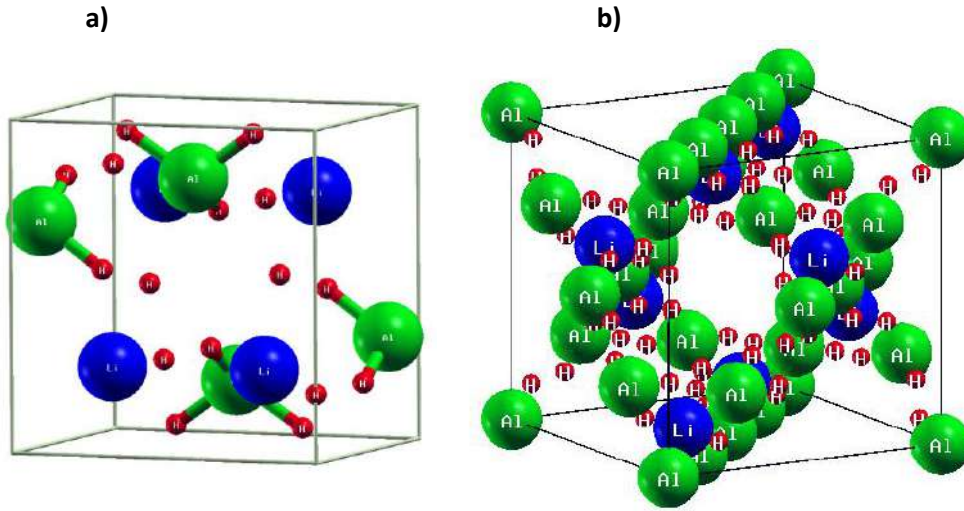


Figure III-1. a) Structure de phase γ -LiAlH₄ (groupe d'espace Pnma) et b) γ -Li₃AlH₆ structure de phase (groupe d'espace $Fd\bar{3}$).

III .2. RÉSULTATS ET DISCUSSION

III .2.1 Propriétés structurales

Les courbes d'énergie totale par rapport au volume $E(V)$ ont été ajustées à l'équation d'état de Murnaghan (EOS) [13], est donnée par l'expression suivante :

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

Chapitre III : RÉSULTATS ET DISCUSSION

B_0 et V_0 sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et le volume à l'équilibre de la maille élémentaire. Le module de compression B_0 est déterminé par l'équation :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III-2})$$

B' est la dérivée de B_0 par rapport à la pression et à température constante :

$$B' = \left(\frac{\partial B_0}{\partial P} \right)_T \quad (\text{III-3})$$

pour les structures calculées γ -LiAlH₄ et γ -Li₃AlH₆. Le tableau III.1 présente les paramètres structuraux optimisés pour les structures γ -LiAlH₄ et γ -Li₃AlH₆ ainsi que d'autres données de la littérature. Les paramètres du réseau et les positions atomiques internes identifiées à la position d'équilibre sont énumérés, ainsi que les données expérimentales disponibles et les travaux théoriques antérieurs à des fins de comparaison.

Tableau III-2. Paramètres structuraux optimisés pour γ -LiAlH₄ et γ -Li₃AlH₆ à partir de nos calculs et autres travaux

Constantes	de réseau structure (en Å)	Coordonnées d'atome
γ -LiAlH ₄ (<i>Pnma</i>)	$a = 6.5196^x (6.4667)^y$ $b = 5.3916^x (5.3478)^y$ $c = 6.6471^x (6.5931)^y$	Li: (0.2465; 0.25; 0.2474) ^x (0.2428; 0.25; 0.2467) ^y
		Al: (0.5157; 0.25; 0.8228) ^x (0.5120; 0.25; 0.8221) ^y
		H1: (0.2984; 0.25; 0.9591) ^x (0.3067; 0.25; 0.9617) ^y
		H2: (0.7147; 0.25; 0.9614) ^x (0.7162; 0.25; 0.9631) ^y
		H3: (0.4934; 0.0208; 0.2947) ^x (0.4889; 0.9833; 0.2943) ^y
γ -Li ₃ AlH ₆ (<i>Fd$\bar{3}$</i>)	$a=13.2406^w (13.9015)^z$	Li: (1/8 ; 1/8 ; 1/8) ^x (1/8 ; 1/8 ; 1/8) ^z
		Al: (0 ; 0 ; 0) ^x (0 ; 0 ; 0) ^z
		H: 0.0634; 0.9867; 0.1125 ^x (0.1125; 0.0634; 0.9867) ^z

Chapitre III : RÉSULTATS ET DISCUSSION

^w : Ce travail.

^y : Valeur calculée à partir de la réf. [11].

^z : Valeur calculée à partir de la réf. [12].

^x : Notre valeur précédemment calculée à l'équilibre à partir de la réf. [14].

Tableau III-3. Volume d'équilibre V_0 (Bohr³/f.u), module en vrac B_0 (GPa) et son dérivé de pression correspondant B_0' pour γ -LiAlH₄ (Pnma) et γ -Li₃AlH₆ (Fd $\bar{3}$) par rapport à d'autres calculs.

Structure	V_0 ; B_0 (GPa) ; B_0'	
	Ce travail	Autres travaux
γ -LiAlH ₄ (Pnma)	1758.50 ; 14.26 ; 5.40	none ; 14.25 ; 4.85 ^y
γ -Li ₃ AlH ₆ (Fd $\bar{3}$)	3917.66 ; 22.35 ; 3.88	none ; 37.63 ; 3.94 ^z

^y : Valeur calculée à partir de la réf. [11].

^z : Valeur calculée à partir de la réf. [12].

Les paramètres de réseau optimisés montrent une légère augmentation de 0.3 % par rapport aux travaux théoriques précédents de Vajeeston et al [11, 12]. À notre connaissance, aucune valeur expérimentale n'existe dans la littérature. Dans le tableau III.3, le volume d'équilibre calculé V_0 pour une unité de formule, le module de masse B_0 et le dérivé de pression B_0' sont affichés pour les structures γ -LiAlH₄ et γ -Li₃AlH₆. Nous pouvons observer que nos valeurs B_0 et B_0' calculées concordent bien avec celles rapportées ailleurs [11, 12]. Dans ce qui suit, nous allons utiliser ces valeurs d'équilibre pour étudier les propriétés électroniques et optiques des structures γ -LiAlH₄ (Pnma) et γ -Li₃AlH₆ (Fd $\bar{3}$).

Chapitre III : RÉSULTATS ET DISCUSSION

III 2.2 Propriétés électroniques :

En physique du solide, les bandes d'énergies donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde k . De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque et on simplifie généralement cette description en considérant les variations de l'énergie E en fonction de k selon les directions de plus haute symétrie de cet espace, et en se limitant à la première zone de Brillouin.[13-15]

III 2.2.1 Structures de bande :

Pour les hydrures à structure alanate, le calcul des structures de bandes s'effectue dans la première zone de Brillouin suivant les directions de haute symétrie représentées par les figures (III.2-3). On a utilisé les points de plus haute symétrie suivants : Γ (0.0.0), X (1.0.0), M (1.1.0). et R (1.1.1) qui sont exprimés en unité π/a .

a. γ -LiAlH₄ (Pnma) :

Les structures de bande calculées sur la Figure (III.2) présentent un écart d'énergie finie entre les bandes de valence et de conduction pour la phase orthorhombique γ -LiAlH₄. Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés au point Γ ce qui provoque une bande interdite directe d'environ 3.82 eV impliquant un comportement semi-conducteur à haute température. Dans des travaux antérieurs [12-15], on a constaté que la bande interdite de ce composé était supérieure à 4 eV à basse pression. Cependant, à haute pression, la structure de la bande change et la bande interdite Diminue. La bande de valence est représentée par une seule bande située entre - 6.7 eV et E_F . Ce dernier se produit à environ 0.025 eV.

b. γ -Li₃AlH₆ (Fd $\bar{3}$)

Les structures de bande calculées à la Figure (III.3) montrent qu'il existe un chevauchement d'énergie à E_F entre les bandes de valence et de conduction pour la

Chapitre III : RÉSULTATS ET DISCUSSION

phase cubique $\gamma\text{-Li}_3\text{AlH}_6$, excluant donc la possibilité d'un écart d'énergie et conférant un caractère métallique à cette phase. Cependant, la bande de valence peut être divisée en deux bandes d'énergie: au-dessus -5.8 eV jusqu'à E_F , et l'intervalle $[-10.5$ eV , -6.6 eV]. L' E_F se produit ici à environ 0.24 eV.

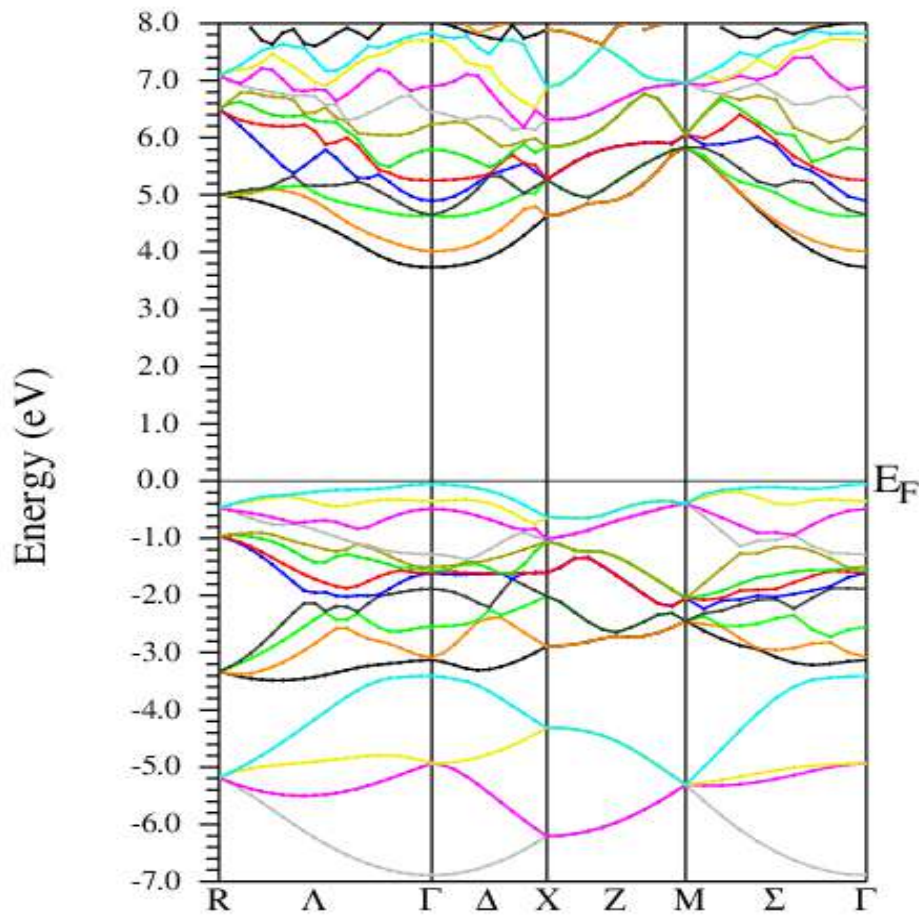


Figure III-2. Structure de bande de $\gamma\text{-LiAlH}_4$

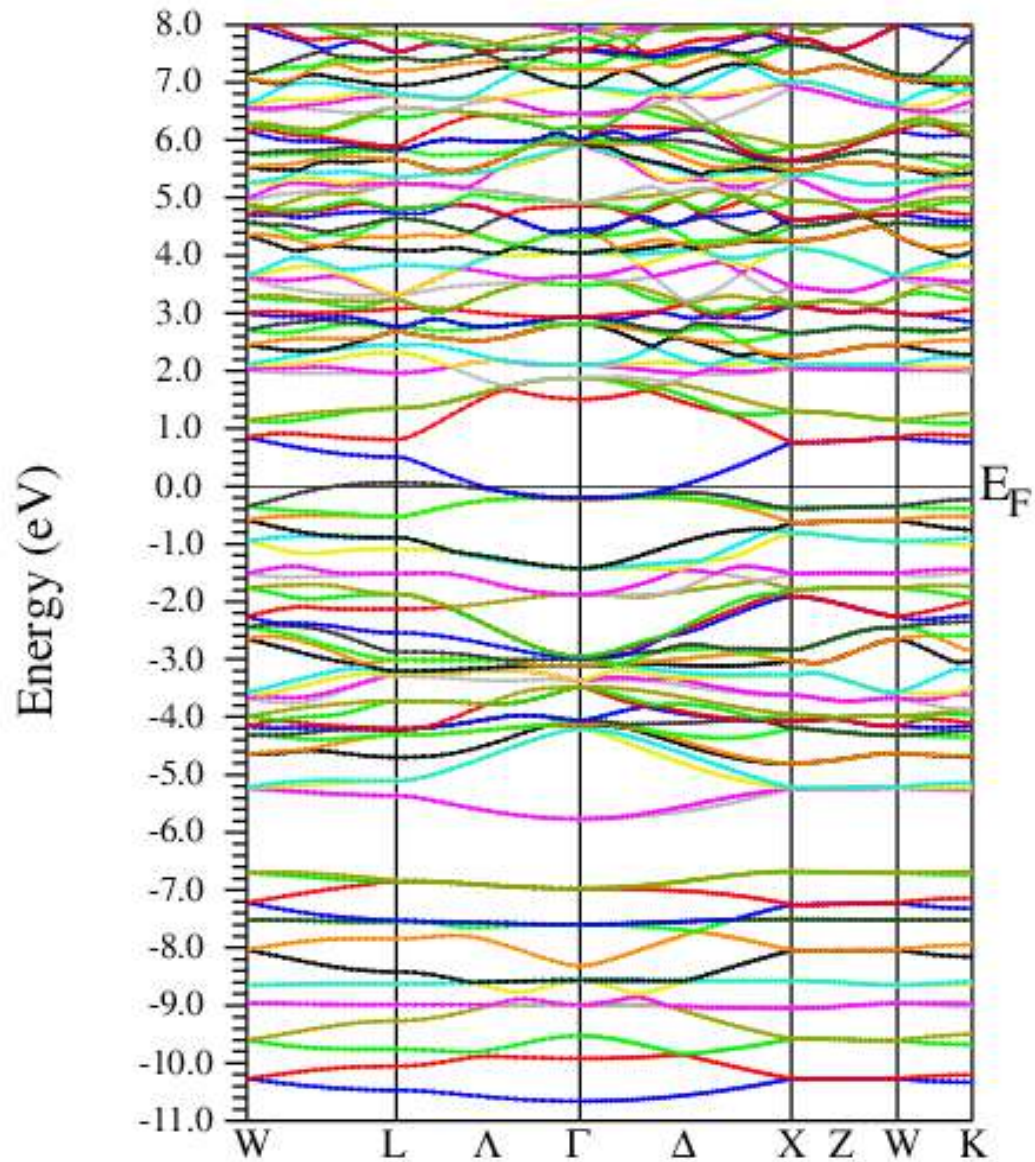


Figure III-3. Structure de bande de $\gamma\text{-Li}_3\text{AlH}_6$.

III 2.2.2 Densités totales et partielles des États

La densité d'état électronique comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. Les densités d'états partielles sont obtenues en projetant la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s , p , d . Ces densités

Chapitre III : RÉSULTATS ET DISCUSSION

nous permettent de connaître la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Pour obtenir une compréhension plus approfondie de la structure électronique de nos composés [16]:

a. γ -LiAlH₄ (Pnma)

Les densités totales et les densités partielles des états sont illustrées par la Figure (III.4) a (totale pour le composé), b (partielle pour les orbitales s et p en Li), c (partielle pour les orbitales s, p et d en Al) et d (partielle pour l'orbitale s en H).

La bande de valence est formée comme un seul bloc, comme indiqué dans la discussion sur la structure de la bande entre -6.7 eV et E_F . Juste en dessous d' E_F , nous observons une interaction élevée des états H s avec les états Al p et d et une interaction en quelque sorte plus faible avec les états Li. Pour les états profonds dans la partie inférieure de la bande de valence, nous remarquons une valeur élevée pour les états Al s qui indique un aluminium chargé positivement dans les hydrures complexes. L'écart énergétique est également confirmé entre E_F et 3.82 eV.

b. γ -Li₃AlH₆ ($Fd\bar{3}$)

Les densités totales et les densités partielles des états sont illustrées par la Figure (III.5) a (totale pour le composé), b (partielle pour les orbitales s et p en Li), c (partielle pour les orbitales s, p et d dans Al) et d (partielle pour l'orbitale s dans H). La bande de valence est formée comme un double bloc comme indiqué dans la discussion sur la structure de la bande: l'intervalle $[-10.5$ eV , -6.6 eV] et la plage entre -5.8 eV et E_F . Comme indiqué dans γ -LiAlH₄ juste en dessous de E_F , nous observons également dans ce composé une interaction élevée entre les états H s et les états Al p et d avec une interaction plus faible avec les états Li. Pour les états profonds dans la partie inférieure de la bande de valence, nous remarquons une interaction élevée entre les états s de tous les atomes.

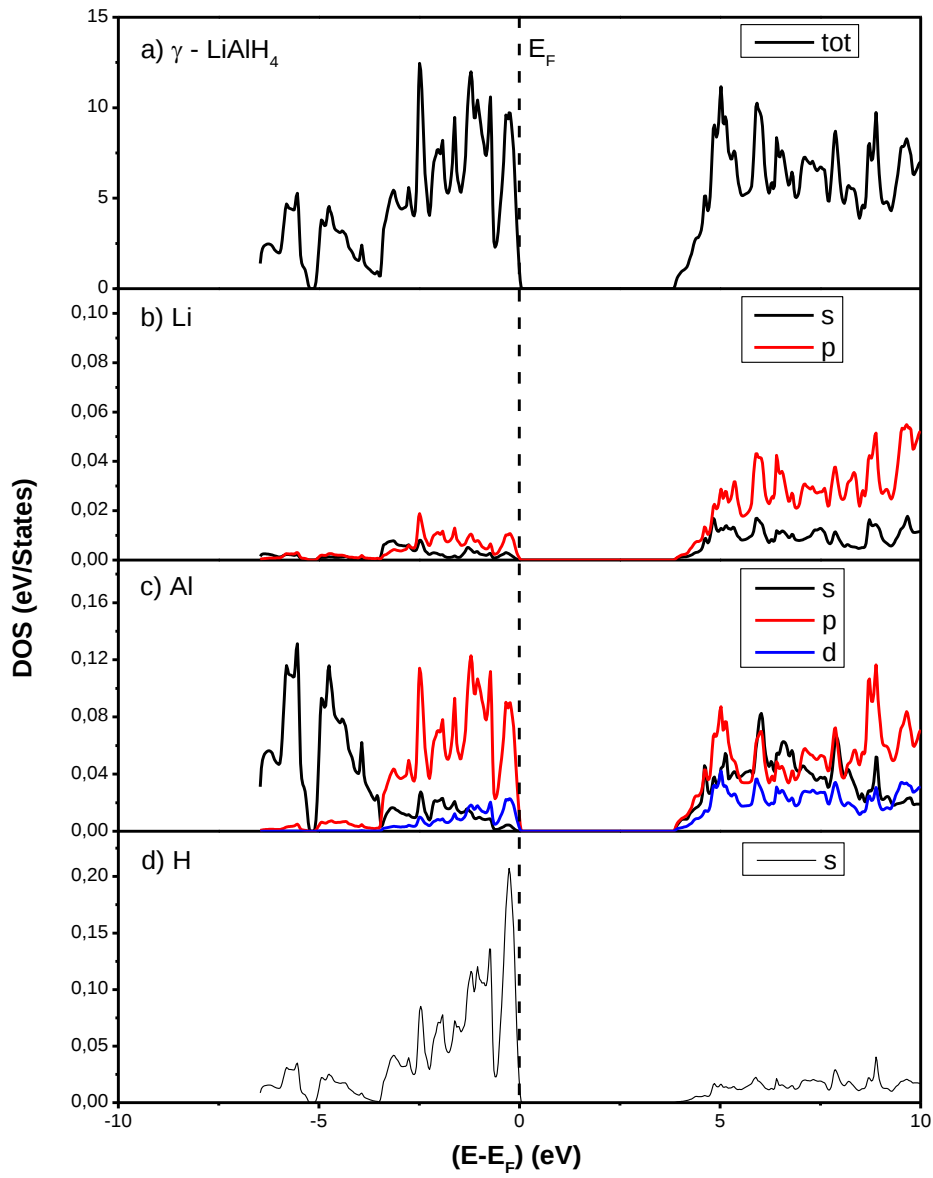


Figure III-4. Densité totale (a) et partielles des états pour les atomes Li (b), Al (c) et H (d) dans γ -LiAlH₄.

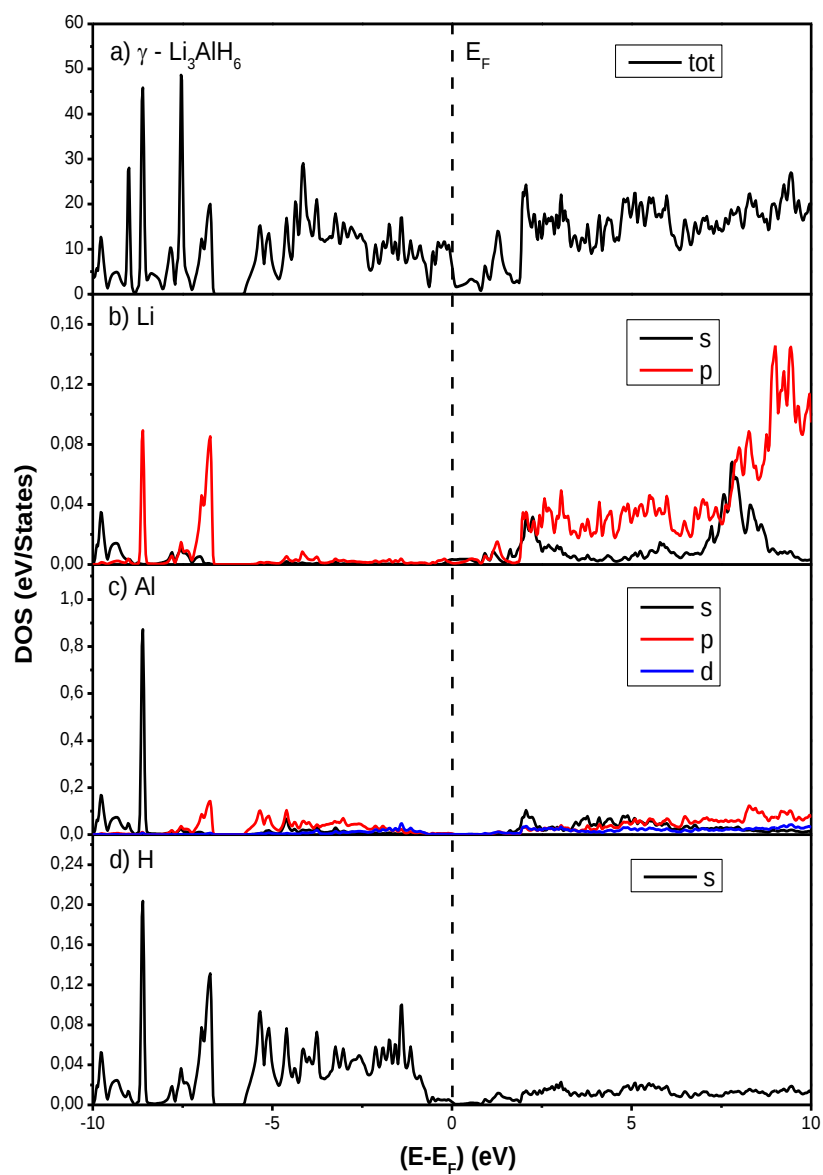


Figure III-5. Densité totale (a) et partielles des états pour les atomes Li (b), Al (c) et H (d) dans γ -Li₃AlH₆.

Chapitre III : RÉSULTATS ET DISCUSSION

III.2.3 Propriétés optiques

III.2.3.1 Rappel théorique

III.2.3.1 .1. Interaction rayonnement matière :

Les interactions rayonnement-matière, et plus particulièrement lorsqu'il y a échange d'énergie, comme c'est le cas dans les composants optoélectroniques, la représentation corpusculaire du rayonnement est mieux adaptée. Einstein a suggéré que l'énergie du rayonnement n'était pas étalée dans tout l'espace mais concentrée dans certaines régions se propageant comme des particules qu'il a appelées des photons. L'énergie du photon est donnée par [17,18] :

$$E = \hbar\omega = h\nu \quad (\text{III.4})$$

III.2.3.1 .2. La réflexion des ondes planes

Si une onde plane se propage entre deux milieux avec des constantes diélectriques différentes, elle sera divisée en deux, une onde réfléchie et une onde réfractée. L'indice de réfraction complexe N est donné par :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{III.5})$$

Où $n(\omega)$: étant l'indice de réfraction réelle.

$k(\omega)$: est l'indice d'atténuation appelé aussi coefficient d'extinction.

Pour une incidence normale du rayonnement sur la surface d'un solide le coefficient de réflexion s'écrit:

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{III-6})$$

Pour $k = 0$ n est réel le coefficient de réflexion devient:

Chapitre III : RÉSULTATS ET DISCUSSION

$$R = \left[\frac{N-1}{N+1} \right]^2 = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (\text{III-7})$$

La mesure de la réflexion de la lumière fournit l'information la plus complète sur les systèmes électroniques [19].

III.2.3.1 .3. Propriétés diélectriques:

La réponse des électrons d'un solide peut être décrite macroscopiquement, par la constante diélectrique complexe $\varepsilon(\vec{k}, \omega)$ qui relie le vecteur champ électrique $\vec{E}$ à l'induction électrique dans le solide $\vec{D}$. Cette fonction a des conséquences importantes sur les propriétés physiques des solides. Les relations reliant la partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique sont appelées relations de Kramers-Kronig. La constante diélectrique complexe est donnée par [19-20]:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (\text{III-8})$$

Elle relie le vecteur champ électrique $\vec{E}$ au déplacement dans le solide $\vec{D}$ par la relation.

$$\vec{D}(\vec{k}, \omega) = \varepsilon(\omega) \vec{E}(\vec{k}, \omega) \quad (\text{III-9})$$

Ceci est strictement valable que pour les composés isotropes, c'est le cas des matériaux étudiés dans ce travail car ils cristallisent dans un système cubique.

La partie imaginaire ε_2 traduit l'absorption du matériau tandis que la partie réelle ε_1 est liée à la polarisation du milieu. La partie imaginaire ε_2 pour une fréquence ω est proportionnelle à la somme de toutes les transitions entre états occupés et états vides séparés en énergie par $\hbar\omega$ [20]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} \int | \langle i | \mathbf{M} | j \rangle |^2 f_i (1 - f_j) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3 k \quad (\text{III-10})$$

Chapitre III : RÉSULTATS ET DISCUSSION

Où les $\langle i|M|j \rangle$ représentent les composantes de la matrice du moment dipolaire, i et j sont les états initial et final respectivement, f_i est la fonction de distribution de Fermi du $i^{\text{ème}}$ état et E_i est l'énergie de l'électron du $i^{\text{ème}}$ état.

Le produit $|\langle i|M|j \rangle|^2 f_i (1 - f_i) = P_{ic}$ est l'élément de matrice représentant la probabilité de transition entre les états i de la bande de valence et les états j de la bande de conduction. La conservation de l'énergie au cours des transitions est représentée par la fonction de Dirac: $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$. Les parties réelle et imaginaire ne sont pas indépendantes, elles sont liées entre elles par les relations de Kramers-Kronig [20]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^x \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega_{12}^2)} d\omega' \quad (\text{III-11})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^x \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{(\omega'^2 - \omega_{12}^2)} d\omega' \quad (\text{III-12})$$

Dans ces équations, la dispersion dans l'espace (variation avec k) est négligée, car pour la plupart des phénomènes optiques, la longueur d'onde de la lumière est grande comparée aux dimensions du système. Ces résultats ne sont valables également qu'en absence de champ magnétique. Dans le cas d'un milieu isotrope ou d'un cristal cubique ε se réduit à un scalaire, la réponse du système à une onde plane électromagnétique peut alors être décrite à l'aide d'un indice de réfraction scalaire complexe : $N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$ Ces deux grandeurs sont liées par la relation: $\varepsilon = N^2$ avec:

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad (\text{III-13})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk \quad (\text{III-14})$$

Les grandeurs $n(\omega)$ et $k(\omega)$ sont appelées respectivement l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction. Elles sont définies par les relations suivantes [20]:

Chapitre III : RÉSULTATS ET DISCUSSION

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{1/2} \quad (\text{III-15})$$

$$k(\omega) = \left\{ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{1/2} \quad (\text{III-16})$$

Le coefficient d'absorption α correspond à l'énergie absorbée par unité de temps, de volume et divisée par le flux énergétique. Il est défini par l'équation suivante:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (\text{III-17})$$

α est relié à ε_2 par la relation:

$$\alpha = \frac{\varepsilon_2 \omega}{cn} \quad (\text{III-18})$$

Où : c est la vitesse de la lumière dans le vide.

III.2.3.2. Détermination de la fonction diélectrique par le code Wien2k

Pour bien représenter les propriétés optiques, il est nécessaire d'utiliser un échantillonnage le plus fin possible de la zone de Brillouin. A cet effet, après calcul de la structure électronique par auto-cohérence (« self consistent field », SCF), le calcul des valeurs propres E_i et des vecteurs propres correspondants $|\varphi_{ik}\rangle$ est effectué pour un très grand nombre de points k . Nous allons maintenant détailler la méthode utilisée dans Wien2k pour le calcul de la fonction diélectrique en nous aidant de la Figure (III.6).

- La routine « optic » calcule pour chaque point k et pour chaque combinaison de bande occupée / bande vide, les composantes de la matrice du moment dipolaire $\langle \varphi_{fk} | e_{\mathbf{h}}, p | \varphi_{ik} \rangle$
- Le calcul des composantes de ε_2 et l'intégration sur la zone de Brillouin sont effectués par la routine « joint », pour une énergie de transition comprise [0 – 40] eV.[20] Notons qu'il est possible de choisir les bandes pour lesquelles nous

Chapitre III : RÉSULTATS ET DISCUSSION

calculons les transitions possibles. Après détermination du caractère orbitalaire de chaque bande, il est possible de séparer les différentes composantes du spectre de ε_2 . Ceci n'est valable que dans le cas où les caractères des bandes sont bien séparés.

- L'application de la formule de Kramers-Kronig pour le calcul des composantes de ε_1 est effectuée par la routine « kram ». C'est à ce niveau que l'on donne la valeur de « l'opérateur ciseau » Δc . Cette valeur est déterminée par la différence de gap optique mesuré et de gap optique calculé. Il est aussi possible d'ajouter un élargissement Lorentzien, qui rend compte de l'élargissement expérimental avec le logiciel Wien2k. En encadre les différentes routines du programme et à droite la formule utilisée.

$$\begin{array}{c}
 SCF \rightarrow E_i, I\varphi_{ik} > \\
 \downarrow \mathbf{n} \\
 optic \rightarrow < \varphi_{fk} | e_{\mathbf{h}}, p | \varphi_{ik} > \\
 \downarrow \mathbf{i}, \mathbf{f} \\
 joint \rightarrow \varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} \int \frac{d^2 k}{(2\pi)^3} | < \varphi_{fk} | e_{\mathbf{h}}, p | \varphi_{ik} > |^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \\
 \downarrow \\
 kram \rightarrow \varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega' + \Delta)}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega'
 \end{array}$$

Figure III.6: Schéma des différentes étapes de calcul de la constante diélectrique complexe.[20]

III 2.3.2 Constante diélectrique

Les propriétés optiques des cristaux sont essentiellement déterminées par la fonction diélectrique complexe $\tilde{\varepsilon}(\omega)$, dont la partie réelle caractérise la réponse linéaire du matériau à un rayonnement électromagnétique alors que la partie imaginaire rend compte de l'absorption optique dans le cristal.[20]

Chapitre III : RÉSULTATS ET DISCUSSION

a. Partie imaginaire de ε :

Les parties imaginaires $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique sont représentés respectivement aux FigureIII.7a et FigureIII.8a, pour γ -LiAlH₄ et γ -Li₃AlH₆. Pour l'ancien composé, ε_2 augmente de zéro à partir d'environ 3.5 eV vers un pic à environ 6 eV pour les deux x et z directions, puis revient lentement à zéro à environ 23 eV (Fig. III.7a). Ce pic correspond au maximum d'absorption d'énergie dans ce matériau. Pour ce dernier composé, ε_2 augmente de zéro à partir d'environ 0.5 eV vers un premier pic à environ 1 eV, puis continue à monter jusqu'au pic le plus élevé à environ 3 eV avant de se stabiliser jusqu'à environ 5.5 eV où un autre pic est visible, puis tombe progressivement à zéro (FigIII.8a). Il n'y a aucune différence entre les courbes pour x et z axes, puisque γ -Li₃AlH₆ a une structure cubique.

b. Partie réelle de ε

Les Parties réelles $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique sont représentés respectivement aux FigureIII.7b et FigureIII.8b, pour γ -LiAlH₄ et γ -Li₃AlH₆. Pour l'ancien composé, ε_1 commence à augmenter d'une valeur constante à un pic à environ 5 eV pour les axes x et z, puis diminue au minimum à environ 8 eV avant de remonter vers une valeur stable (FigIII. 7b). Le point d'inflexion se produit à environ 6 eV, ce qui correspond au pic d'absorption pour ε_2 . Pour ce dernier composé, ε_1 montre un double pic à 1 et 3 eV qui diminue au minimum à environ 8.5 eV avant de croître à nouveau vers une valeur stable (FigIII.8b). Le point d'inflexion est moins net cette fois et correspond à peu près à 4 eV. Il n'y a aucune différence à aucun égard entre les courbes pour les axes x et z car ce composé a une symétrie cubique, contrairement à l'orthorhombique où l'on peut discerner distinctement les deux courbes.

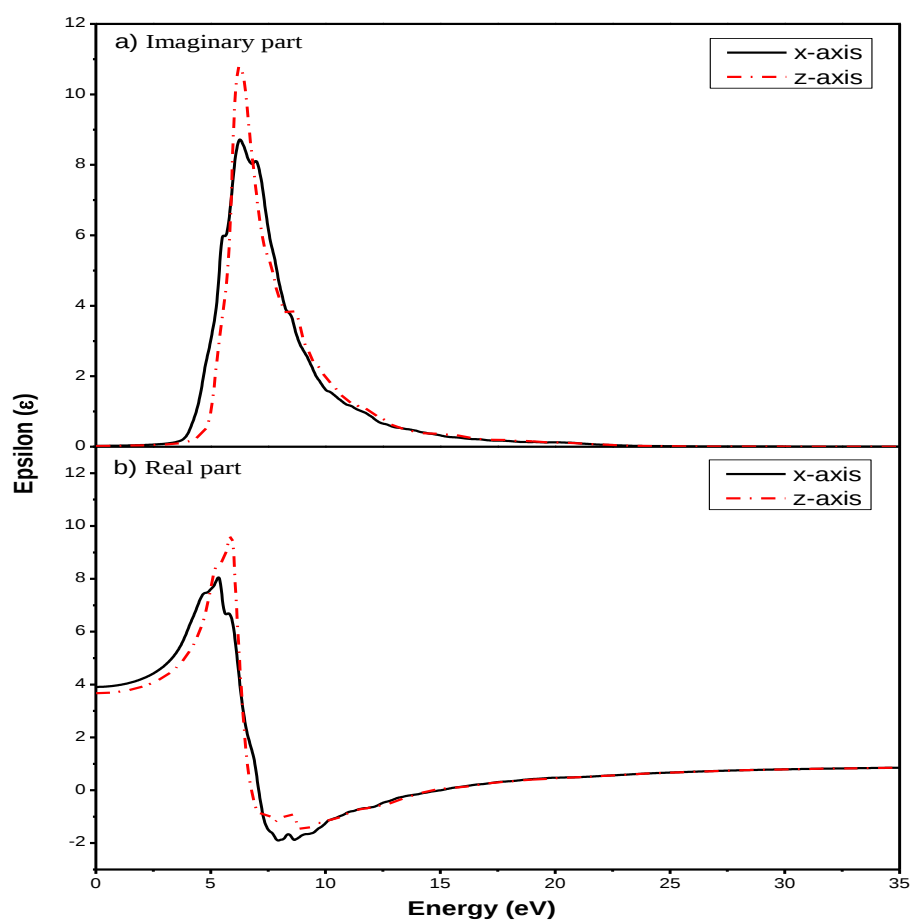


Figure III-7. Partie imaginaire (a) et partie réelle (b) de la fonction diélectrique pour γ -LiAlH₄.

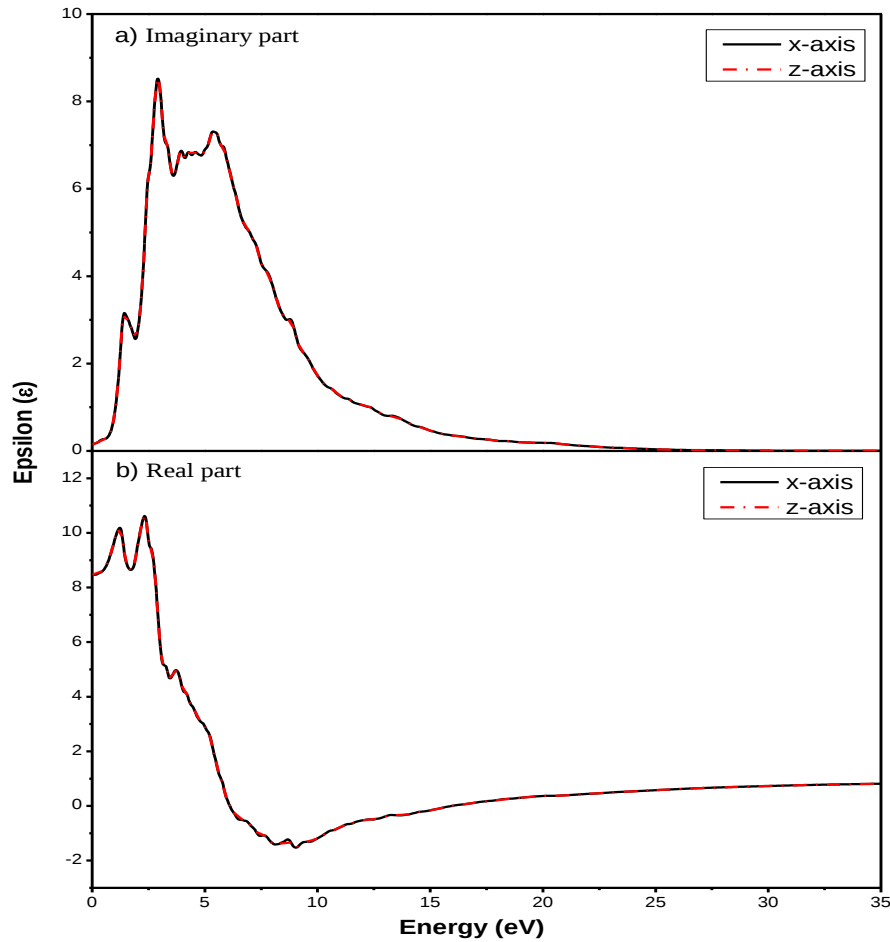


Figure III-8. Partie imaginaire (a) et partie réelle (b) de la fonction diélectrique pour γ - Li_3AlH_6 .

III 2.3.3 Indice de réfraction :

Nous considérons maintenant une autre constante optique linéaire dépendante de la fréquence qui est l'indice de réfraction $n(\omega)$. Cet indice décrit le comportement d'une onde électromagnétique dans un milieu. Les spectres sont représentés à la Figure.III.9. Les valeurs au début de la courbe commencent à environ 2 pour γ - LiAlH_4 dans les directions x et z, puis augmentent vers les valeurs de crête à 6 eV (~ 3.3 sur l'axe z, et ~ 3.0 sur l'axe x) avant de diminuer à un minimum peu profond à

Chapitre III : RÉSULTATS ET DISCUSSION

un niveau inférieur à ~ 0.5 à 14 eV pour les axes x et z. Pour les énergies supérieures, les deux indices s'élèvent progressivement vers une valeur d'unité comme le montre la (FigIII.9a). On note une légère anisotropie entre les directions x et z. Pour les γ cubiques- Li_3AlH_6 , les valeurs au début de la courbe commencent à environ 2,9 et augmentent vers deux valeurs de pics (~ 3.25) à 1.5 eV et 2.5 eV, puis diminuer à un minimum peu profond de ~ 0.5 à 15 eV avant de s'élever lentement vers l'unité comme le montre la (FigIII.9b). Nous notons ici aucune différence entre les directions x et z pour des raisons de symétrie. À notre connaissance, aucune donnée expérimentale ou théorique n'est disponible pour la comparaison avec les résultats actuels.

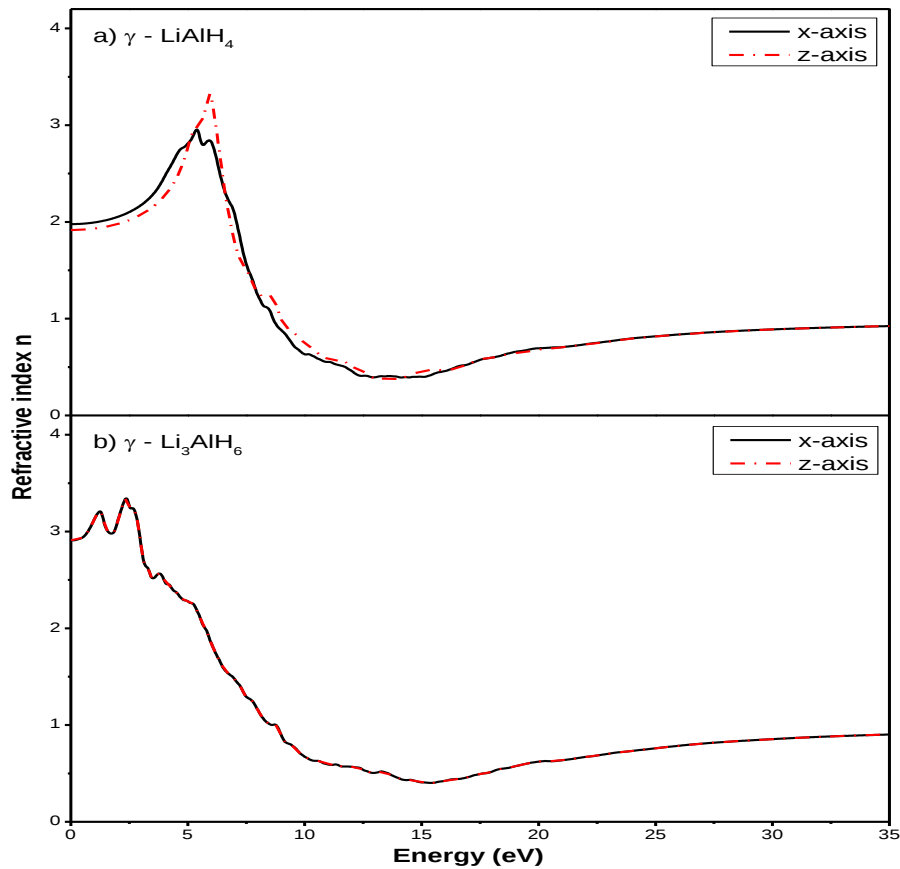


Figure III-9. Indice de réfraction $n(\omega)$, pour (a) $\gamma\text{-LiAlH}_4$ et (b) $\gamma\text{-Li}_3\text{AlH}_6$

Chapitre III : RÉSULTATS ET DISCUSSION

III 2.3.4 Réflectivité :

Une autre propriété optique intéressante que nous considérons dans cette étude est la réflectivité $R(\omega)$. Les résultats de ce paramètre optique sont présentés à la Figure(III.10) pour γ -LiAlH₄ (a) et γ -Li₃AlH₆ (b).

À partir d'environ 10%, la courbe de réflectivité pour γ -LiAlH₄ croît pour les axes x et z jusqu'à un large pic oscillant à ~40% entre [6 - 13] eV avant de diminuer vers une valeur pratiquement nulle à 25 eV dans les deux sens. Pour γ -Li₃AlH₆, la courbe de réflectivité commence à une valeur de ~24% et grandit en balançant jusqu'à ~40% à 9.5 eV, puis diminue également à ~30% à 15 eV avant de tomber rapidement à presque zéro à ~30 eV.

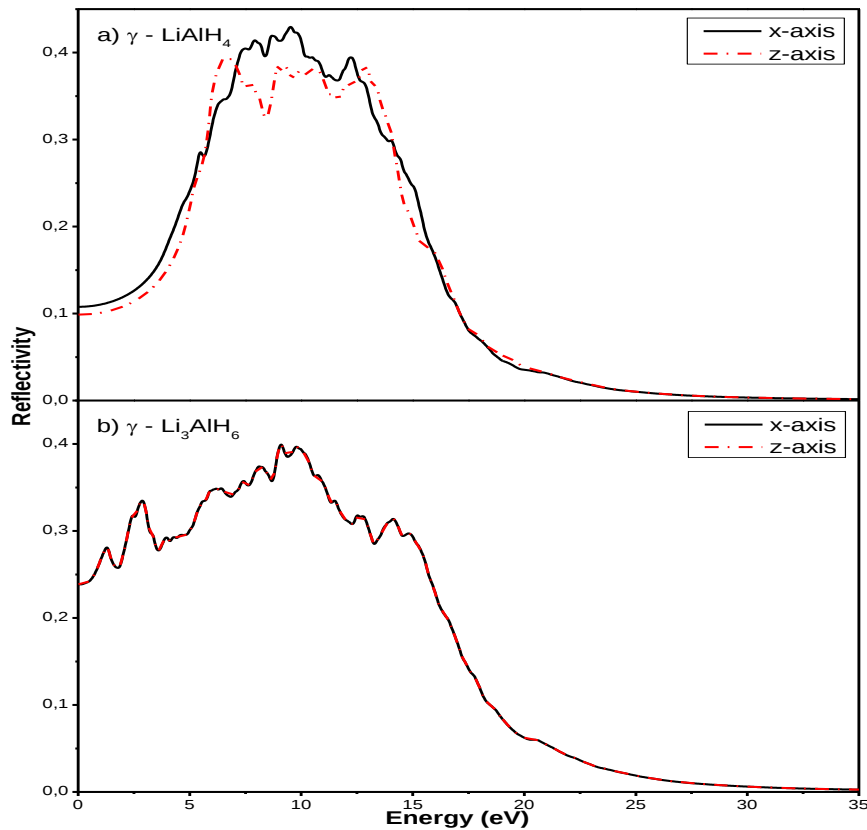


Figure III-10. Réflectivité $R(\omega)$ pour (a) γ -LiAlH₄ et (b) γ -Li₃AlH₆.

Chapitre III : RÉSULTATS ET DISCUSSION

III 2.3.5. Coefficient d'absorption

La Figure(III .11) montre le coefficient d'absorption pour γ -LiAlH₄ (a) et γ -Li₃AlH₆ (b). Dans γ -LiAlH₄, ce coefficient a un seuil à ~ 4 eV au-dessus duquel il croît brusquement jusqu'à $1,52 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ à une énergie de ~ 8 eV pour l'axe des x. Pour l'axe z, bien qu'ayant presque la même forme, le coefficient présente deux pics à $\sim 1,45 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ pour ~ 7 et ~ 9 eV. Dans les deux sens, le coefficient diminue alors rapidement et disparaît presque à ~ 26 eV. En γ -Li₃AlH₆ cubique, le coefficient d'absorption a un seuil à ~ 1 eV au-dessus duquel il croît brusquement jusqu'à $1,39 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ à une énergie de ~ 9 eV (pour les deux axes identiques). Il tombe alors rapidement et disparaît presque à ~ 28 eV.

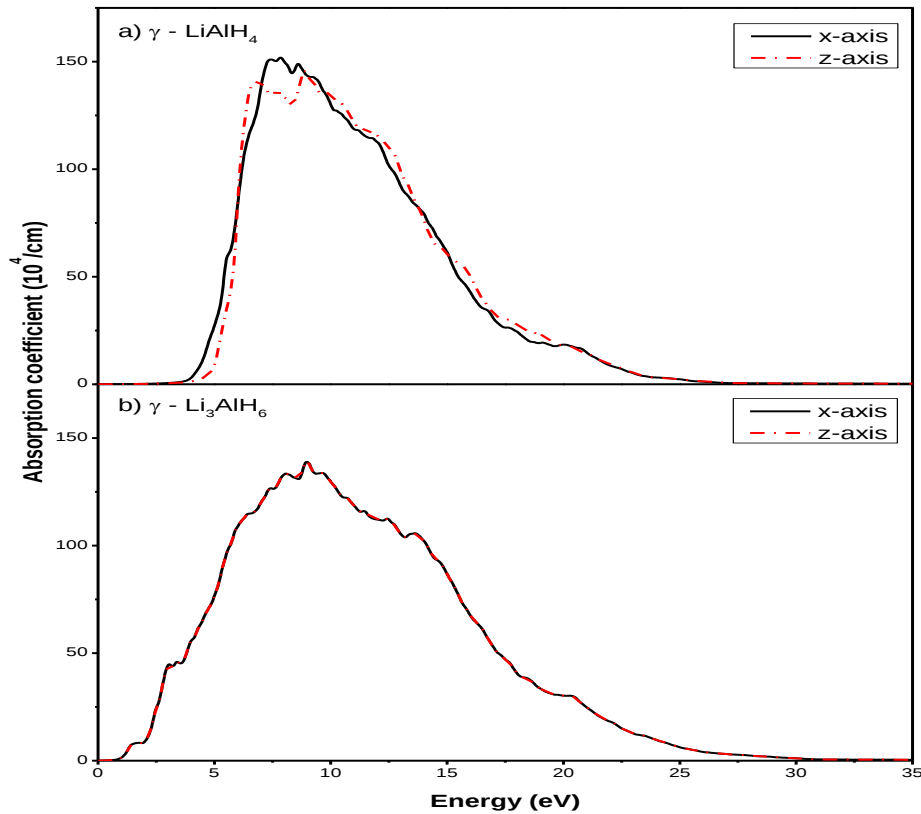


Figure III-11. Coefficient d'absorption $I(\omega)$ pour (a) γ -LiAlH₄ et (b) γ -Li₃AlH₆

Chapitre III : RÉSULTATS ET DISCUSSION

III 2.3.6. Fonction de perte d'énergie :

Les courbes de perte d'énergie exposées à la Figure(III.12a) montrent des valeurs non nulles dans la région d'énergie située entre près de 5 et 23 eV pour γ -LiAlH₄, avec une valeur maximale à une énergie de pour l'axe des x et à une énergie de ~ 17 eV pour l'axe z, même si les deux pics sont centrés à la même position de ~ 15.5 eV. La perte d'énergie est nulle en dehors de cette plage d'énergie.

Les courbes de perte d'énergie dessinées sur la Figure(III.12b) montrent des valeurs non nulles dans la région d'énergie située entre près de 1 et 26 eV pour γ -Li₃AlH₆, avec une valeur maximale à une énergie de ~ 17 eV pour les axes x et z en raison de la symétrie cubique. La perte d'énergie est nulle en dehors de cette plage d'énergie.

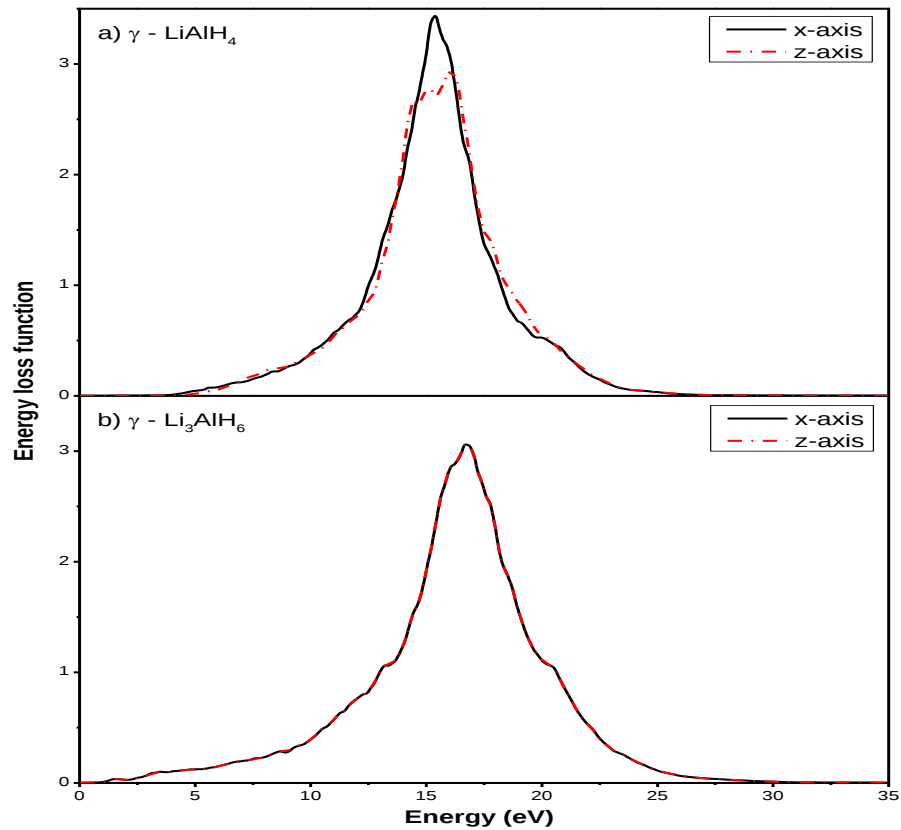
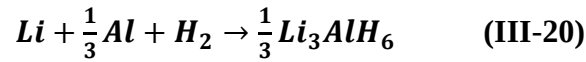


Figure III-12. Fonction de perte d'énergie pour (a) γ -LiAlH₄ et (b) γ -Li₃AlH₆.

Chapitre III : RÉSULTATS ET DISCUSSION

III 2.4 Enquête électrochimique

Les alanates méritent une attention particulière en raison de leur réversibilité plus élevée et de leurs densités d'hydrogène plus élevées, ce qui laisse entrevoir une capacité élevée de lithium-ion réversible [21-23]. Le lithium a la plus forte tendance à perdre des électrons car il n'a qu'un seul électron dans sa coquille externe. Lorsque le lithium fait partie des hydrures γ -LiAlH₄ et γ -Li₃AlH₆, il est très essentiel d'étudier sa réversibilité dans ces systèmes en utilisant les équations suivantes:



Les énergies de formation, en utilisant les équations ci-dessus, sont calculées pour 1 mol de lithium, respectivement, comme suit:

$$E_f(LiAlH_4) = E_{tot}(LiAlH_4) - E_{tot}(Li) - E_{tot}(Al) - 2E_{tot}(H_2) \quad (III-21)$$

$$E_f(Li_3AlH_6) = \frac{1}{3}E_{tot}(Li_3AlH_6) - E_{tot}(Li) - \frac{1}{3}E_{tot}(Al) - E_{tot}(H_2) \quad (III-22)$$

Les énergies de formation calculées sont -68.82 kJ/mol Li pour γ -LiAlH₄ et -53.02 kJ/mol Li pour γ -Li₃AlH₆. Ce dernier est moins stable que le premier. Par conséquent, l'hydruire γ -Li₃AlH₆, en tant qu'anode dans les cellules lithium-ion, est plus Réversible Li que le γ -LiAlH₄. Yang a synthétisé une anode Li₃AlH₆ haute performance via une réaction d'échange d'ions à l'état solide entre l'électrolyte LiBH₄ et Na₃AlH₆, mais il n'a pas mentionné de quelle phase de Li₃AlH₆ il s'agit [24].

Chapitre III : RÉSULTATS ET DISCUSSION

Références:

- [1] L. Zaluski, A. Zaluska and J.O. Ström-Olsen, J. Alloys Compd., 290 (1999) 71.
- [2] V.P. Balema, V.K. Pecharsky and K.W. Dennis, J. Alloys Compd., 313 (2000) 69.
- [3] J. Chen, N. Kuriyana, Q. Xu, H.T. Takeshita and T. Sakai, J. Phys. Chem. B, 105 (2001) 11214.
- [4] D. Singh, Planes Waves, Pseudo-Potentials and the LAPW Method, Kluwer Academic Publishers Boston, (1994) Dordrecht, London.
- [5] K. Schwarz and P. Blaha, Comput. Mater. Sci., 28 (2003) 259.
- [6] W. Kohn and L. Sham, Phys. Rev. A, 140 (1965) 1133.
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B, 136 (1964) 864.
- [8] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k: An Augmented Planewave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, (2001) Techn. Universit. Wien, Austria,
- [9] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 77 (1996) 3865.
- [10] G. Kresse and J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci., 6 (1996) 15.
- [11] P. Vajeeston, P. Ravindran, R. Vidya, H. Fjellvåg and A. Kjekshus, Phys. Rev. B, 68 (2003) 212101.
- [12] P. Vajeeston, P. Ravindran, A. Kjekshus and H. Fjellvåg, Phys. Rev. B, 69 (2004) 020104.
- [13] F.D Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 30 (1944) 244.
- [14] S. Djeroud and F. Adjailia, Adv. Quantum Chem., 68 (2014) 293.
- [15] M.J.V. Setten, V.A. Popa, G.A.D. Wijs and G. Brocks, Phys. Rev. B, 75 (2007) 035204.
- [16] K. Miwa, N. Ohba and S. Towata, Phys. Rev. B, 69 (2004) 245120.
- [17] O. Madelung, Introduction to Solid State Theory, Springer, (1978) Berlin, Heidelberg.
- [18] F. Wooten, Optical Properties of Solids, (1972) Academic, New York.
- [19] C. Ambrosch-Draxl and J.O. Sofo, Comput. Phys. Commun., 175 (2006) 1.
- [20] S. Yang, H. Xu, D. Bo, S. Mao and Z. Ding, Chin. J. Chem. Phys., 29 (2016) 663.
- [21] L. Silvestri, S. Forgia, L. Farina, D. Meggiolaro, S. Panero, A. La Barbera, S. Brutti and P. Reale, ChemElectroChem., 2 (2015) 877.

Chapitre III : RÉSULTATS ET DISCUSSION

[22] P. Huen and D. B. Ravnsbæk, *Electrochem. Commun.*, 87 (2018) 81.

[23] L. Silvestri, L. Farina, D. Meggiolaro, S. Panero, F. Padella, S. Brutti and P. Reale, *J. Phys. Chem. C*, 119 (2015) 28766.

[24] S. Yang, H. Wang, H. Man, Z. Long, J. Yang, S. Sun, J. Ruan, Y. Song and F. Fang, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 15 (2020) 9487.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les calculs actuels utilisent la méthode FP-LAPW+lo (full-potential linearized augmented plane wave plus local orbitals) avec l'approximation de gradient généralisé (GGA). Les propriétés structurales ont été calculées aux valeurs de volume d'équilibre et utilisées pour calculer, les propriétés électroniques. La densité totale et partielle pour les orbitales s et p en Li, partielle pour les orbitales s, p et d en Al et partielle pour l'orbitale s en H pour les composés γ -LiAlH₄ et γ -Li₃AlH₆, puis la structure de bande pour la phase orthorhombique γ -LiAlH₄ affiche une bande interdite directe d'environ 3.82 eV, tandis que la phase cubique γ -Li₃AlH₆ ne présente pas un tel écart. La bande de valence de ce dernier est divisée en deux régions distinctes. Nos calculs montrent que les résultats pour les deux composés concordent bien avec les données théoriques, et expérimentales précédentes. Les fonctions diélectriques sont calculées et présentées. Sur la base des structures de bande, nous avons attribué les pics dans la partie imaginaire, et constaté que les transitions se produisant entre les bandes de valence les plus élevées et les bandes de conduction les plus basses sont responsables de la majeure partie de l'absorption optique. Une énergie photonique plus élevée implique des bandes proches du niveau de Fermi.

Les constantes optiques linéaires dépendantes de la fréquence sont essentiellement déterminées par la fonction diélectrique complexe : $\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$, l'indice de réfraction anisotrope $n(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$. Ce dernier croît à des vitesses différentes le long des axes x et y pour γ -LiAlH₄ et la plage d'énergie [4.66 – 14.35] eV affiche des pics caractéristiques, le principal d'environ 68% étant à 10.5 eV sur l'axe y. Pour γ -Li₃AlH₆, à partir d'environ 10% pour l'axe des x, les spectres de réflectivité montrent une région plus grande caractérisée par une forte amplitude, le maximum d'environ 70% étant situé à 8.97 eV. Pour le coefficient d'absorption $I(\omega)$ dans γ -LiAlH₄, un pic fort est observé à 8 eV le long des deux axes et, pour γ -Li₃AlH₆, le pic est le plus élevé à 9 eV. La fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ a sa position de crête à 15.5 eV et 17 eV pour γ -LiAlH₄ et γ -Li₃AlH₆, respectivement. L'hydruure γ -Li₃AlH₆, en tant qu'anode dans les cellules lithium-ion, est plus Réversible Li que le γ -LiAlH₄.