

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique

Université de 08 Mai 1945-Guelma

**Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de
la Matière Département des Sciences de la Matière**

Mémoire de fin d'études

Master



Spécialité : **Physique de la Matière Condensée**

Présenté par

Boudebouze Nour El-Houda

**Etude des propriétés physiques des métaux pour le stockage
d'hydrogène**

Sous la Direction de : **Mme Benamara Ouarda**

Juin 2022

Dédicace

*Tout d'abord je rends grâce à **Allah** de m'avoir donné la force et le courage de terminer ce travail.*

Je dédie ce modeste travail à :

*A ma chère mère **Dalila** que je dédie ce travail, et ça grâce à son amour, son soutien et tous ces sacrifices et ces privations pour m'aider à arriver jusque là,*

Ma mère noyau de mon esprit,

*A mon père **Saleh**, source d'énergie pour ma réussite,*

Que dieu vous procure bonne santé et longue vie.

*A mon frère **Islem**,*

*A ma chère sœur **Malak**,*

A toute ma famille et mes amies,

*A mon encadreur **Dr BENAMARA WARDA** envers qui je dois le plus grand respect et la profonde gratitude,*

A tous ceux qui m'aiment et qui je respect,

Pour finir, je remercie mes enseignants et tous mes camarades de la promotion 2022.

Nour El-Houda

Remerciements

En premier lieu, je remercie mon dieu de m'avoir donné la volonté, la force et la santé pour terminer ce travail dans les meilleures conditions.

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de physique à l'université 8 mai à Guelma.

*Je voudrais tout d'abord adresser toute ma gratitude à mon encadreur de ce mémoire **BENAMARA WARDA** pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils qui ont contribué à alimenter ma réflexion. Vos qualités pédagogiques et humaines sont pour moi un modèle, Merci pour votre rigueur scientifique et la confiance que vous m'avez accordée au cours de l'élaboration de ce mémoire, merci pour vos conseils éclairés.*

*Je remercie sincèrement monsieur **BOUFELFEL AHMED**, professeur à L'université 8 mai 1945 de Guelma.*

*Je remercie aussi monsieur **ZANET KAMEL**, professeur à L'université 8 mai 1945 de Guelma merci pour vos conseils éclairés.*

Je tiens aussi à remercier sincèrement les membres du jury qui me font le grand honneur d'évaluer mon travail malgré leurs plans de charge.

Je dédie ce mémoire à celle qui m'a mis au monde, le symbole de tendresse qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite à ma mère, à mon père pour leur conseils et leur soutien merci.

*A ma petite belle-sœur qui me soutien toujours, à mon cher frère mon bras droit qui est toujours à mes côtés et me soutien, à mon frère **Anis** dieu accorde la paix a son âme, qui j'aimerais être à mes côtés aujourd'hui.*

A toute la famille et tous mes amis et toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à construire ce travail, même par un petit sourire d'encouragement.

Je tiens à remercier très sincèrement tous les membres de laboratoire de physique à l'université 8 mai 1945 de Guelma.

Merci à tous

Résumé

Dans ce travail, nous avons effectué une étude théorique par l'utilisation de la méthode des ondes planes augmentés et linéarisés (FP-LAPW) basé sur la (DFT) implémenté dans le code EXCITING pour la détermination des propriétés structurales et électroniques des composés intermétalliques de type AB_2 ou phase de laves $MgCu_2$ et $MgZn_2$.

L'énergie d'échange –corrélation est décrite dans l'approximation généralisé développé par Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE).

Les calculs théoriques et expérimentaux sont on bon accord avec les résultats de notre étude structurale à l'équilibre statique pour les deux composés. Pour les propriétés électroniques des composes, nous avons calculé premièrement les structure de bandes qui prouve que les composés sont métallique et ensuite la densité d'états (DOS) partielle et totale illustrés par les pics dans la bande de valence construite généralement par les états « s » et « P » du Mg, hybridés avec les états « s, d » du Cu dans $MgCu_2$ et « d » du Zn de alliage $MgZn_2$. Ces pics montrent aussi que les composés sont non magnétiques. La chaleur de formation montre que les éléments étudiés sont stables.

Mots clés : FP-LAPW, DFT, phase de laves, intermétallique.

Abstract

In this work, we carried out a theoretical study by using the method of plane waves augmented and linearized (FP-LAPW) based on the (DFT) implemented in the code EXCITING for the determination of the structural and electronic properties of intermetallic compounds of type AB_2 or phase of lava $MgCu_2$ and $MgZn_2$.

The exchange-correlation energy is described in the generalized approximation developed by Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE).

Theoretical and experimental calculations are in good agreement with the results of our structural study at static equilibrium for both compounds. For the electronic properties of the compounds, we calculated first the band structure which proves that the compounds are metallic and then the partial and total density of states (DOS) illustrated by the peaks in the valence band generally constructed by the « s » and « P » states of Mg, hybridized with the « s, d » states of Cu in $MgCu_2$ and « d » state of Zn in $MgZn_2$ alloy. These peaks also show that the compounds are non-magnetic. The heat of formation shows that the elements studied are stable.

Mots clés : FP-LAPW, DFT, lava phase, intermetallic.

الملخص

في هذا العمل، أجرينا دراسة نظرية باستخدام طريقة الموجة المستوية المعززة والخطية (FP-LAPW) بناءً على (DFT) المنفذة في الكود EXCITING لتحديد الخصائص الإنشائية والإلكترونية للمركبات المعدنية. من النوع AB_2 أو طور الحمم البركانية $MgCu_2$ و $MgZn_2$.

يتم وصف طاقة الارتباط التبادلي في التقريب المعمم الذي طوره (GGA-PBE) Perdew-Burke-Ernzerhof تتوافق الحسابات النظرية و التجريبية مع نتائج دراستنا الهيكلية عند التوازن الثابت للمركبين. بالنسبة للخصائص الإلكترونية للمركبات، قمنا أولاً بحساب بنية النطاق التي تثبت أن المركبات معدنية ثم الكثافة الكلية والجزئية للحالات (DOS) الموضحة بالقمم في نطاق التكافؤ الذي تم إنشاؤه عمومًا بواسطة حالات « s » و « P » للمغنيوم، مهجنين بحالات « s, d » من النحاس في $MgCu_2$ و « d » للزنك من سبيكة $MgZn_2$. تظهر هذه القمم أيضًا أن المركبات غير مغناطيسية. تظهر حرارة التكوين أن العناصر المدروسة مستقرة.

الكلمات الرئيسية : FP-LAPW، DFT، مرحلة الحمم البركانية، المركبات البينية.

Table des matières

Dédicace	I
Remerciements	II
Résumé	III
Table des matières	VI
Liste des Figures	VI
Liste des tableaux	IX
Introduction générale.....	1
Références	3
Chapitre I : Généralités sur les matériaux de stockage de l'hydrogène	
I.1. Introduction.....	4
I.2. L'hydrogène.....	4
I.2.1. Propriétés générales.....	4
I.2.2. Production de l'hydrogène	6
I.2.2.1. Le vaporeformage.....	6
I.2.2.2. L'électrolyse de l'eau	7
I.2.2.3. La gazéification de la biomasse.....	7
I.2.2.4. La gazéification du charbon	8
I.2.3. Transport de l'hydrogène	8
I.2.4. Stockage de l'hydrogène	8
I.2.4.1. Le stockage sous pression.....	8
I.2.4.2. Le stockage liquide	9
I.2.4.3. Le stockage solide	9
I.2.5. Utilisation.....	10
I.3. Les différentes familles d'intermétalliques.....	10
I.3.1. Le magnésium	10
I.3.2. Les composés intermétalliques.....	10
I.3.2.1. Les composés de type AB	11
I.3.2.2. Les composés de types AB ₅	11
I.3.2.3. Les composés de type AB ₃	11
I.3.2.4. Composés de type ABC.....	11
I.3.3. Les composés de type AB ₂ ou Phases de Laves.....	11
I.3.3.1. Définition.....	11
I.3.3.2. Famille des phases de Laves :.....	12
I.3.3.3. Les structures cristallographiques des phases de laves de type AB ₂	12

I.3.3.4. Propriétés et domaine d'application des phases de laves	14
Références	15
Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	
II.1. Introduction	17
II.2. L'équation de Schrödinger	17
II.3. Approximation de Born–Oppenheimer	19
II.4. Approximation de Hartree	19
II.5. Approximation Hartree-Fock	20
II.6. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	20
II.6.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	21
II.6.2. Les équations de Kohn- Sham	22
II.6.3. La fonctionnelle d'échange et de corrélation	23
II.6.3.1. Approximation de la densité locale (LDA)	24
II.6.3.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)	25
II.7. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	26
II.7.1. L'approximation Muffin-Tin (MT)	26
II.7.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	27
II.7.3. Le principe de la méthode LAPW	28
II.7.4. Le concept de la méthode FP-LAPW :	29
II.8. Conclusion	29
Références	30
Chapitre III : Résultats et discussions	
III.1. Introduction	32
III.2. Détails de calcul	32
III.3. Test de convergence	34
III.4. Propriétés structurales	37
III.5. Les propriétés électroniques	39
III.5.1. La structure de bandes et la densité d'état	39
III.5.2. Chaleurs de formation	44
III.6. Conclusion	46
References	47
Conclusion générale	49

Liste des figures

Figure I.1	Structure du MgCu_2 .	13
Figure I.2	Structure du MgZn_2 .	13
Figure I.3	Structure du MgNi_2 .	14
Figure II.1	Organigramme de Principe du cycle auto-cohérent.	23
Figure II.2	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.	26
Figure III.1	La Structure cristalline de MgCu_2 .	33
Figure III.2	La Structure cristalline de MgZn_2 .	33
Figure III.3	La convergence de l'énergie totale en fonction de nombre de ngridk et rgkmax pour MgCu_2 .	35
Figure III.4	La convergence de l'énergie totale en fonction de nombre de ngridk et rgkmax pour MgZn_2 .	36
Figure III.5	L'évolution de l'énergie totale du système en fonction du volume de MgCu_2 .	38
Figure III.6	L'évolution de l'énergie totale du système en fonction du volume de MgZn_2 .	38
Figure III.7	Structure de bandes du MgCu_2 .	40
Figure III.8	Structure de bandes du MgZn_2 .	41
Figure III.9	a) Densité d'état totale du MgCu_2 ,	41
	b) Densité d'état partielle du Mg, c) Densité d'état partiel du Cu.	42
Figure III.10	a) Densité d'état totale du MgZn_2 , b) Densité d'état partielle de Mg,	43
	c) Densité d'état partielle du Zn.	44

Liste des Tableaux

Tableau I.1	Principales caractéristiques chimiques et physiques de l'hydrogène.	5
Tableau III.1	paramètres de structure de Cu, Mg et Zn.	32
Tableau III.2	Configuration électronique des éléments Mg, Zn, Cu constituant les composés MgCu ₂ , MgZn ₂ .	34
Tableau III.3	Propriétés structurales de MgCu ₂ et MgZn ₂ .	39
Tableau III.4	Tableaux représentant la chaleur de formation des composés MgCu ₂ et MgZn ₂ en kJ/mole.	45

Introduction générale

L'hydrogène est l'un des éléments les plus abondants sur terre. L'intérêt pour l'hydrogène en tant que combustible s'est considérablement accru depuis 1990. Grâce à sa sécurité, sa haute densité énergétique (142KJ/kg), son respect de l'environnement, s'avère être l'énergie durable et propre la plus prometteuse pour remplacer les énergies fossiles [1,2]. Sa combustion dans l'oxygène fournit une quantité de chaleur plus importante que les sources énergétiques conventionnelles [3,4]. Par ailleurs, l'absence de carbone permet d'éviter toute émission de CO₂ ce qui fait de l'hydrogène un vecteur d'énergie propre, renouvelable et hautement énergétique [5]. Utilisable dans les Piles à Combustible, les moteurs à combustion interne ou encore les batteries Ni-MH, l'hydrogène a toutefois deux sérieux inconvénients qui doivent être résolus : la production en masse et le stockage [6].

L'état natif des molécules d'hydrogène sur terre est en effet très rare, il faut donc le produire. Actuellement, il peut être produit par plusieurs méthodes, et l'une la plus précise est la méthode de reformage, le majeur inconvénient de cette méthode est la quantité de gaz carbonique rejetée dans l'atmosphère. Il y'a d'autre méthodes tels que : l'électrolyse de l'eau, la gazéification de biomasse, la gazéification du charbon.

Cette production devra fortement augmenter pour satisfaire les nouveaux besoins énergétiques [7].

Une fois produit, l'hydrogène doit se stocker pour pouvoir ensuite être distribué. Il peut être stocké sous forme liquide cryogénique, gaz à haute compression ou de matériaux à l'état solide [8].

Par rapport aux réservoirs de stockage de liquides cryogéniques coûteux et aux réservoirs de gaz dangereux à haute compression, l'hydrogène stocké dans des matériaux à l'état solide présente une température facilement manipulable, une faible pression de service [9].

Les travaux rapportés dans ce mémoire portent sur la synthèse des intermétalliques ayant la capacité de stockage d'hydrogène [10], et l'utilisation dans des différents domaines pour cela nous avons choisis d'étudier les composés intermétalliques de type AB₂ ou phase de laves, qui ont attiré une très grande attention pour leur capacité de stockage d'hydrogène importante. La présente étude vise les intermétalliques à base de magnésium.

Introduction générale

Les composés de stœchiométrie AB_2 cristallisent dans l'une des trois structures type $MgCu_2$ (structure cubique ou C15), $MgZn_2$ (hexagonale ou C14) ou $MgNi_2$ (structure hexagonale ou C36).

L'objectif de notre étude est la bonne présentation et la compréhension des propriétés structurales et électroniques des composés intermétalliques de type AB_2 de structure : cubique $MgCu_2$ et hexagonale $MgZn_2$. Les résultats précis des propriétés solides de cette étude est grâce à l'utilisation d'une méthode de simulation quantique de premier principe (abinitio).

Pour cela, ce manuscrit comportera trois chapitres sur l'ordre de :

Le premier chapitre sera une présentation globale sur l'hydrogène commençant par ces propriétés générales, leurs différentes modes de production, transport, ces plusieurs types de stockage et son utilisation dans différentes domaines, terminant par les composés intermétalliques et en précisant les types AB_2 appelé phase de laves ($MgCu_2$, $MgZn_2$).

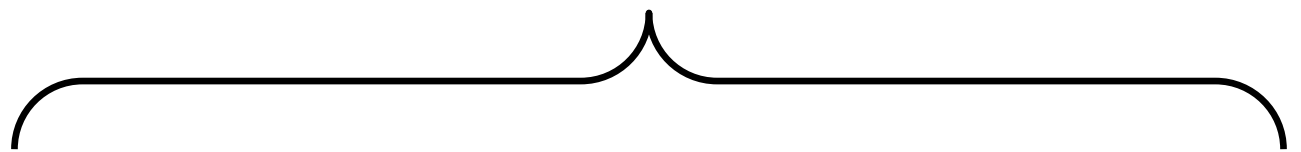
Dans le deuxième chapitre nous exposons un rappel sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), l'approximation du la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA), ainsi le principe de la méthode linéaire des ondes planes augmentées (FP-LAPW).

Le troisième chapitre sera consacré pour résultats des calculs obtenus ainsi la discussion et l'interprétation des propriétés structurales et électroniques des composés intermétalliques ou phase laves ($MgCu_2$), ($MgZn_2$).

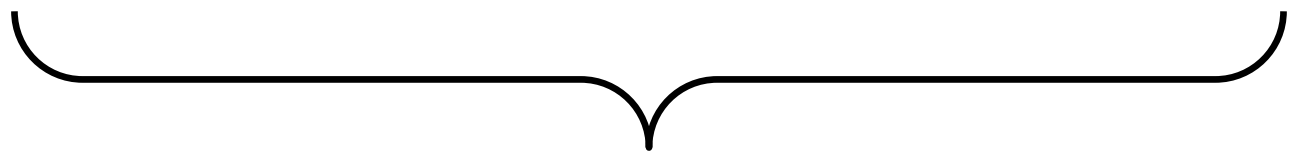
Finalement, nous terminons par une conclusion générale qui englobe les principaux résultats obtenus.

Références

- [1] Vajeeston, Ponniah, Ponniah Ravindran, and Helmer Fjellvåg. "Predicting new materials for hydroge storage application." *Materials* 2.4 (2009): 2296-2318.
- [2] Gao, S., Wang, X., Liu, H., He, T., Wang, Y., Li, S., et al. "Effects of nano-composites (FeB, FeB/CNTs) on hydrogen storage properties of MgH₂." *Journal of Power Sources* 438 (2019): 227006.
- [3] Pudukudy, M., Yaakob, Z., Mohammad, M., Narayanan, B., &Sopian, K. "Renewable hydrogen economy in Asia–Opportunities and challenges: An overview." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 30 (2014): 743-757.
- [4] Sun, Z., Lu, X., Nyahuma, F. M., Yan, N., Xiao, J., Su, S., & Zhang, L. "Enhancing hydrogen storage properties of MgH₂ by transition metals and carbon materials: abriefreview." *Frontiers in Chemistry* 8 (2020): 552.
- [5] Eberle, Ulrich, Michael Felderhoff, and Ferdi Schueth. "Chemical and physical solutions for hydrogen storage." *Angewandte Chemie International Edition* 48.36 (2009): 6608-6630.
- [6] Roquefere, Jean-Gabriel. Nouveaux intermétalliques ternaires à base de magnésium pour le stockage de l'hydrogène. Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2009.
- [7] Stan, Cristina Iuliana Petrache. Phases et nouveaux composés à base de magnésium pour le stockage de l'hydrogène. Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies-Bordeau xI, 2008.
- [8] Yu, X., Tang, Z., Sun, D., Ouyang, L., & Zhu, M. "Recent advances and remaining challenges of nanostructured materials for hydrogen storage applications." *Progress in Materials Science* 88 (2017): 1-48.
- [9] Khafidz, N. Z. A. K., Yaakob, Z., Lim, K. L., &Timmiaati, S. N. "The kinetics of lightweight solid-state hydrogen storage materials: A review." *International Journal of Hydrogen Energy* 41.30 (2016): 13131-13151.
- [10] Ourane, B. Recherche exploratoire de nouveaux intermétalliques ternaires à base de magnésium: application au stockage d'hydrogène (Doctoral dissertation, Université de Bordeaux;Université de Sfax (Tunisie) (2014).



Chapitre I :
Généralités sur les matériaux de stockage
de l'hydrogène



I.1. Introduction

L'hydrogène, l'élément le plus abondant dans l'univers est le candidat incontesté pour jouer un rôle important dans le développement d'un nouveau système énergétique à long terme [1].

Le mot hydrogène signifie générateur d'eau, parmi les caractéristiques qui font de l'hydrogène un important vecteur énergétique pour la future, les méthodes de production et aussi les types de stockage.

Dans ce chapitre on va donner une vue générale sur l'hydrogène décrivons les propriétés, la production, le transport et le stockage particulièrement les composés intermétalliques du type AB_2 ou phase de laves, connues par leur importante capacité de stockage d'hydrogène.

I.2. L'hydrogène

I.2.1. Propriétés générales

L'hydrogène atomique « H » est le premier élément de la classification périodique.

Découvert par le chimiste anglais Henry Cavendish. Le chimiste français Lavoisier ayant confirmé les expériences de Cavendish, propose en 1783 le mot [hydrogène] pour remplacer l'expression [air inflammable], dérivé de la langue grecque, le nom vient des deux mots : hydro = eau, et gène = générateur, ce qui signifie « générateur d'eau ». En effet, l'anglais Cavendish fut le premier chimiste à démontrer que, lorsque l'hydrogène et l'oxygène sont combinés, ils forment de l'eau.

L'hydrogène est le principal constituant du soleil il est présent en grandes quantités dans les étoiles, les planètes gazeuses sur terre. La source la plus commune d'hydrogène est l'eau dont la molécule est constituée de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène. Il est d'ailleurs situé dans la colonne des métaux alcalins dans la classification périodique. Toutefois, comme à l'état naturel est gazeux, il n'est pas considéré en chimie comme métallique [2].

Parmi les caractéristiques qui font de l'hydrogène un important vecteur énergétique pour la future sont :

- Un métal (i.e. cristallise et forme des liaisons métalliques) solide à basse température (< 14K) [3].
- Le plus petit est le plus abondant de l'univers, (le 9^{ème} place sur la Terre et le 2^{ème} dans les océans) [4].
- Élément chimique simple, léger (plus que l'air), stable, peu réactif à température ambiante.
- Facile à transporter, il représente une faible densité écologique.
- Peut être produit en quantités presque illimitées. L'hydrogène est un gaz très volatil, incolore, inodore, insipide et non-polluant. Du fait de sa légèreté et sa diffusivité élevée, il présentera moins de risques d'accumulation qu'un gaz « lourd » comme le gaz naturel (rappelons que la limite d'inflammabilité est de 4% en volume dans l'air) [5,6].

Tableau I.1 : Principales caractéristiques chimiques et physiques de l'hydrogène [2].

Propriété	Valeur numérique
Masse atomique	1,0079 g/mol
Température de solidification	14 K
Température d'ébullition	20,3 K
Température critique	33,3 K
Densité gazeuse à 20,3K	1,34 kg/Nm ³
Densité gazeuse à 273K	0,08988 kg/Nm ³
Densité liquide à 20,3K	70,79 kg/m ³
Pouvoir calorifique inférieur (PCI)	120 MJ/kg
Pouvoir calorifique supérieur (PCS)	142 MJ/kg
Energie d'évaporation	445 kJ/kg
Energie théorique de liquéfaction	14112 kJ/kg
Chaleur spécifique Cp	14,3 kJ/kg K
Chaleur spécifique Cv	10,3 kJ/kg K

Température d'auto inflammation dans l'air	858 K
Température de flamme dans l'air à 300K	2318 K
Limites d'inflammabilité dans l'air	4 – 75 (%vol)
Limites de détonation dans l'air	13 – 65 (%vol)
Energie d'inflammation	0,020 mJ
Electronégativité (Pauling)	2,1
Coefficient de diffusion dans l'air	0,61 cm/s
Vitesse de flamme dans l'air	260 cm/s
Vitesse de détonation dans l'air	2,0 km/s

I.2.2. Production de l'hydrogène

Actuellement, la production de l'hydrogène devra fortement augmenter pour satisfaire les nouveaux besoins énergétiques.

L'hydrogène peut être produit à partir de plusieurs sources différentes. Toutefois, la majeure partie de sa production provient du reformage d'hydrocarbures.

Le choix de fabrication d'énergie de l'hydrogène se fait en fonction de nombreux critères : type d'énergie primaire disponible, pureté,..... les principales méthodes de production actuelles sont :

I.2.2.1. Le vaporeformage

Aujourd'hui, environ 95% de l'hydrogène est produit à partir de combustibles fossiles par reformage (i.e. chauffage des hydrocarbures).

Le reformage humide du méthane est la méthode la plus développée pour la production de H₂ avec un rendement élevé de 74-85% [7]. Il est à noter qu'il existe plusieurs types de reformage, le procédé le plus courant et le moins cher est le vaporeformage du gaz naturel (i.e. exposition du gaz naturel sous une vapeur d'eau très chaude). L'inconvénient majeur de cette technique est la quantité de gaz carbonique rejetée dans l'atmosphère. La réaction de vaporeformage est la suivante :



Cette réaction, très endothermique, nécessite un apport continu d'énergie. Le mélange gazeux circule dans des tubes chauffés extérieurement, contenant le catalyseur. Le monoxyde de carbone (CO) produit, transformé (à $T = 800 - 900^\circ\text{C}$ et $P = 3,3 \text{ MPa}$) par conversion en CO_2 , avec production complémentaire de H_2 [8,9].



I.2.2.2. L'électrolyse de l'eau

L'eau est l'une des matières premières les plus abondantes et peut être utilisée pour la production de H_2 par électrolyse. Cette technique est la plus efficace, cependant très endothermique et nécessite un apport énergétique [10].

Ce processus repose sur le fait que l'énergie électrique permet de dissocier la molécule d'eau en ses deux éléments constitutifs, (l'hydrogène et l'oxygène), la décomposition de l'eau par électrolyse s'écrit de manière globale :



La décomposition de l'eau demande une quantité d'électricité comprise entre 53,4-70,1 kWh.kg⁻¹ de H_2 à 1 atm à 25°C avec un rendement compris entre 56 et 73% [11].

Ce procédé très intéressant du point de vue écologique (absence de rejet de gaz à effet de serre) Mais, le coût de la production par cette voie est cependant trois à quatre fois plus élevé que le vaporeformage.

L'utilisation d'énergie renouvelables propres, telles que l'hydroélectricité, l'énergie éolienne et l'énergie solaire, comme source d'électricité, présente des avantages sur le plan environnemental. Le coût de la production de l'hydrogène par électrolyse est lié à celui de l'électricité et à son mode de production.

I.2.2.3. La gazéification de la biomasse

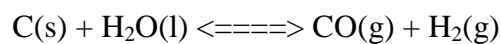
Dans le domaine de l'énergie, le terme de biomasse regroupe l'ensemble des matières organiques pouvant devenir des sources d'énergie qui se renouvellent à la surface de la terre.

La production d'hydrogène à partir de la biomasse repose principalement sur le procédé de gazéification thermique des composés organiques tels que le bois, les produits agricoles, les déchets urbains. Le résultat de la gazéification thermique est un mélange de dihydrogène

et de monoxyde de carbone que l'on purifie ensuite. Dans ce cas, l'émission de CO₂ est équivalente à celle qui est nécessaire pour sa régénération [12].

I.2.2.4. La gazéification du charbon

Source principale d'H₂ avant l'utilisation du gaz naturel. Elle n'est plus utilisée actuellement sauf en Afrique du Sud ou en Chine, elle permet de produire de l'électricité et des sous-produits comme l'hydrogène en mélangeant le charbon, l'eau, et l'air à 1000°C et sous pression ; Le principe est le suivant : formation du gaz à l'eau ou gaz de synthèse



Enthalpie de réaction à 298K = +131 kJ/mole.

Cette réaction endothermique nécessite un soufflage de dioxygène pour maintenir la température par combustion du carbone.

Il y a d'autres méthodes comme : La photobiologie, la production à partir de l'énergie nucléaire.

I.2.3. Transport de l'hydrogène

Une fois produit, l'hydrogène doit être transporté et distribué jusqu'à son lieu d'utilisation. Les modalités de transport varient avec son mode de production, sous forme gazeuse.

Sous forme liquide, il peut être transporté par la route. De nombreuses études tendent à démontrer que le transport de l'hydrogène n'est pas plus délicat que celui du gaz naturel.

I.2.4. Stockage de l'hydrogène

Une fois produit, l'hydrogène doit être stocké pour pouvoir ensuite être distribué. Il peut être stocké de trois manières différentes : gazeux, liquide ou solide. Ces trois méthodes de stockage diffèrent par leurs densités volumiques et gravimétriques et aussi par leurs aspects sécuritaires et leurs coûts.

I.2.4.1. Le stockage sous pression

Le stockage de l'hydrogène sous forme gazeuse est une technologie mature et aussi la méthode la plus commune. Pour augmenter la densité.

Le stockage sous forme comprimée est le plus utilisé actuellement. L'hydrogène peut se stocker à température ambiante et sous pression de 200 à 700 bars, il est alors à l'état gazeux et sa densité est faible. Toutefois la compression de l'hydrogène est consommatrice d'énergie ($\approx 10\%$ de l'énergie de combustion de l'hydrogène).

L'hydrogène peut être stocké dans des petites bouteilles de 10 L et jusqu'à des grands réservoirs de 10 000 L, il existe des réservoirs ronds ou cylindrique, le réservoir est fait d'alliages métalliques très résistants à la corrosion. L'intérêt de stocker l'hydrogène sous pression réside dans le fait que l'on possède une grande maîtrise de la technologie et que le remplissage est très rapide, cette technique [13] présente des inconvénients comme :

- ❖ La faible densité volumétrique.
- ❖ La nécessité de concevoir des réservoirs résistants aux chocs et adaptables aux véhicules pour les applications embarquées.

I.2.4.2. Le stockage liquide

Ce modèle de stockage est une solution très attractive, l'hydrogène est refroidi à -253°C et devient liquide, ce qui lui confère une densité plus élevée. Ce mode de stockage nécessite une grande quantité d'énergie de refroidissement (25 % de l'énergie de combustion de l'hydrogène). La maîtrise du stockage de l'hydrogène à des températures aussi basses a conduit à des évolutions technologiques majeures.

L'hydrogène est stocké dans des réservoirs de double paroi, entre ces dernier un espace contenant des super isolant ou d'air liquide son but est de limiter les échanges thermiques.

Les réservoirs sont en acier ou en matériaux composites pour réduire leur masse. La densité de l'hydrogène à l'état liquide à une température de 20K et une pression de 1 bar est de $71,1 \text{ kg/m}^3$ (i.e. 1 kg d'hydrogène occupe un volume de 13 L), ce qui est bien supérieure à celle de l'hydrogène gazeux sous pression. Finalement, la capacité volumique est 2 à 3 fois supérieure à celle de l'hydrogène gazeux.

I.2.4.3. Le stockage solide

L'hydrogène peut être stocké dans des hydrures métalliques avec différents types de poudres métalliques ce qui crée un stockage solide à basse pression. Certains éléments comme les métaux et alliages ont la propriété de formés des liaisons (covalente ou ionique) avec l'hydrogène réagissant de manière réversible avec eux.

Le stockage dans les hydrures utilise un réservoir rempli de certains métaux (Pd, Mg, etc.) ou composés intermétalliques qui peuvent stocker des atomes d'hydrogène dans leurs réseaux et créer des liaisons chimiques.

I.2.5. Utilisation

L'énergie contenue dans l'hydrogène peut être transformée en d'autres types d'énergie selon leur utilisation, Actuellement, l'hydrogène est utilisé dans l'industrie chimique et pétrochimique pour la synthèse d'ammoniac, de l'acide sulfurique, du peroxyde d'hydrogène et de l'acide nitrique. Il est aussi utilisé en métallurgie, en électronique, en pharmacologie. Cependant, l'hydrogène présente un nouvel intérêt dans les transports et permet également de produire de l'électricité via les piles à combustible.

Il y a deux écoles pour l'utilisation de l'hydrogène :

- ✓ Utilisation directe comme combustible dans un moteur à combustion interne.
- ✓ Utilisation dite indirecte pour produire de l'énergie électrique ou thermique via une pile à combustible.

I.3. Les différentes familles d'intermétalliques

I.3.1. Le magnésium

Initialement les alliages à base de Magnésium ont été développés pour répondre à certaines normes de légèretés dans le domaine de l'automobile [14]. Le magnésium et les alliages à base de magnésium sont des bons candidats pour le stockage de l'hydrogène [15]. En effet, il fait partie des éléments légers et possède donc une grande capacité d'absorption de masse. D'autant plus que le magnésium est un élément abondant et relativement bon marché [16].

Pour ces raisons, les alliages à base de magnésium sont très étudiés. Et c'est pourquoi nous nous sommes intéressés aux intermétalliques de type AB_2 à base de magnésium.

I.3.2. Les composés intermétalliques

La direction de la recherche scientifique explore actuellement de nouveaux composés intermétalliques, parmi les principales familles qui nous intéressent sont obtenus en combinant deux éléments, A et B, qui peuvent former des hydrures modérément stables à pression et température ambiante. Ces matériaux peuvent être utilisés dans différents domaines. Comme l'application à haute température en raison de leur résistance à la corrosion

et à l'oxydation. Un autre domaine d'application important est le stockage de l'hydrogène [17]. Ainsi, des alliages à base de magnésium ont été développés pour répondre à certains critères de flexibilité dans le secteur automobile [18].

I.3.2.1. Les composés de type AB

Ces intermétalliques généralement forment des hydrures stables à température ambiante. Parmi ces composés en trouvent ZrNi [19], aussi TiFe, TiNi, ZrCo qui se cristallisent en structures cubique type CsCl ou orthorhombique type CrB ou FeB. Ils possèdent une capacité en réaction solide-gaz comprise entre 2 et 3 H/u.f.

I.3.2.2. Les composés de types AB₅

Correspondent aux composés intermétalliques binaires et ternaires de type AB₅, cristallisent dans 34 différents structures, mais la plupart des composés se cristallisent principalement dans deux types de structure : une structure hexagonale de type CaCu₅ comme le composé LaNi₅, et une structure cubique de type AuBe₅, ils présentent un excellent comportement en milieu potassique (utilisation en électrochimie).

I.3.2.3. Les composés de type AB₃

Le composé de type AB₃ cristallise sous forme rhomboédrique de type PuNi₃. Les composés AB₃ synthétisés à ce jour ont montré de remarquables propriétés d'absorption/désorption d'hydrogène, et ces dernières années, de nombreuses études ont montré un réel intérêt pour le stockage d'hydrogène des composés de type AB₃.

I.3.2.4. Composés de type ABC

Les composés de type ABC se cristallisent dans une structure orthorhombique de type TiNiSi, dont le groupe d'espace est Pnma. L'hydratation de ces composés a un effet significatif sur la structure cristalline et les propriétés magnétiques, l'insertion d'hydrogène dans ces composés modifie à la fois le volume molaire et la densité d'états au niveau de Fermi [20].

I.3.3. Les composés de type AB₂ ou Phases de Laves

I.3.3.1. Définition

Les composés de type AB₂ sont aussi appelés phases de laves est issue du nom de monsieur James Friauf en 1927, Fritz Laves [21] qui fut le premier à les décrire, Ces

composés ont absorbent facilement l'hydrogène, l'élément A peut-être une terre rare (Er, Ho, Dy...) ou un élément de transition formant un hydrure stable, comme Zr ou Ti, l'élément B est un élément de transition, ces intermétalliques se cristallisent dans trois structures possibles : $MgCu_2$ (structure cubique ou C15), $MgZn_2$ (hexagonale ou C14) ou $MgNi_2$ (structure hexagonale ou C36).

I.3.3.2. Famille des phases de Laves :

Les composés intermétalliques qui nous intéressent sont obtenus en combinant deux éléments A et B qui peuvent former des hydrures intermédiaires a pression et température ambiante. Les propriétés des composés intermétalliques AB_n (l'indice n peut varier entre $n=2$ et $n=5$) dépendront de la nature du métal utilisé (stœchiométrie). Ces composés intermétalliques absorbent facilement l'hydrogène.

Ils se cristallisent dans trois structures possibles : C14, C15, C36. Ces alliages présentant des caractéristiques cinétiques d'absorption et de désorption relativement favorables mais "également une capacité d'insertion très élevée".

I.3.3.3. Les structures cristallographiques des phases de laves de type AB_2

Comme mentionné précédemment, le composé AB_2 se présente sous trois formes cristallines, La structure cubique C15 dite $MgCu_2$, la structure double hexagonal C36 appelée $MgNi_2$ et la structure hexagonal C14 dite $MgZn_2$.

A. Structure type $MgCu_2$ ou C15 : la structure type C15 est de groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. Les atomes B s'arrangent en tétraèdres, les tétraèdres étant joint entre eux par les sommets. Les atomes A occupent alors les espaces libres entre les tétraèdres formant entre eux un réseau de type diamant. Le réseau est cubique à faces centrées et il y a 8 motifs AB_2 par maille.

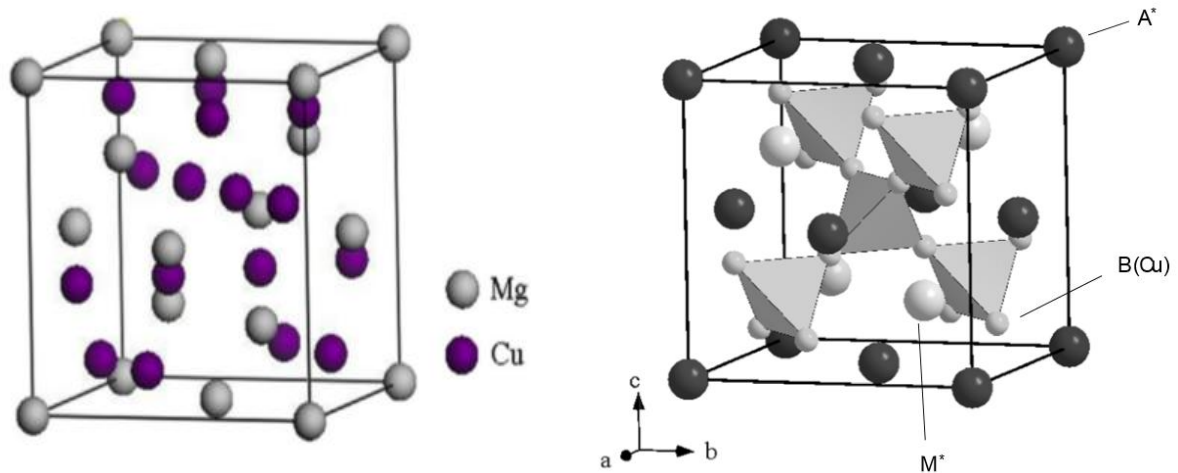


Figure I.1 : Structure du MgCu_2 .

B. Structure type MgZn_2 ou C14 : la structure type C14 est le groupe d'espace $P63/mmc$, Ce réseau est hexagonal. Les atomes B s'arrangent toujours en tétraèdres mais ces tétraèdres sont alternativement joints par les bases et par les sommets. Il y a cette fois 4 motifs par maille.

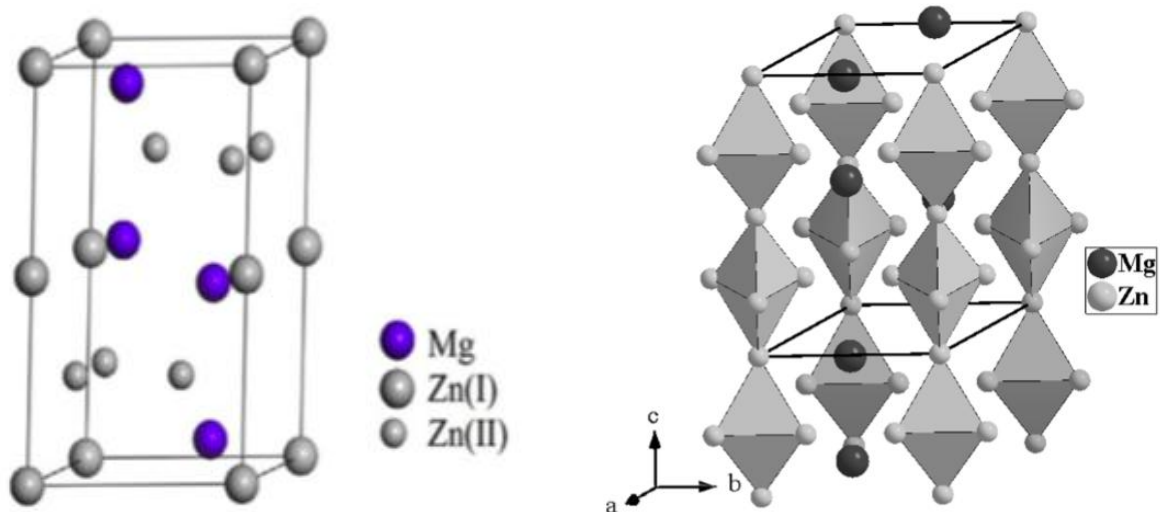


Figure I.2 : Structure du MgZn_2 .

C. Structure type MgNi_2 ou C36 : la structure type C36 est le groupe d'espace $P63/mmc$, Cette structure est une combinaison des deux précédentes. Le réseau est hexagonal avec une maille doublée selon c par rapport à la structure C14.

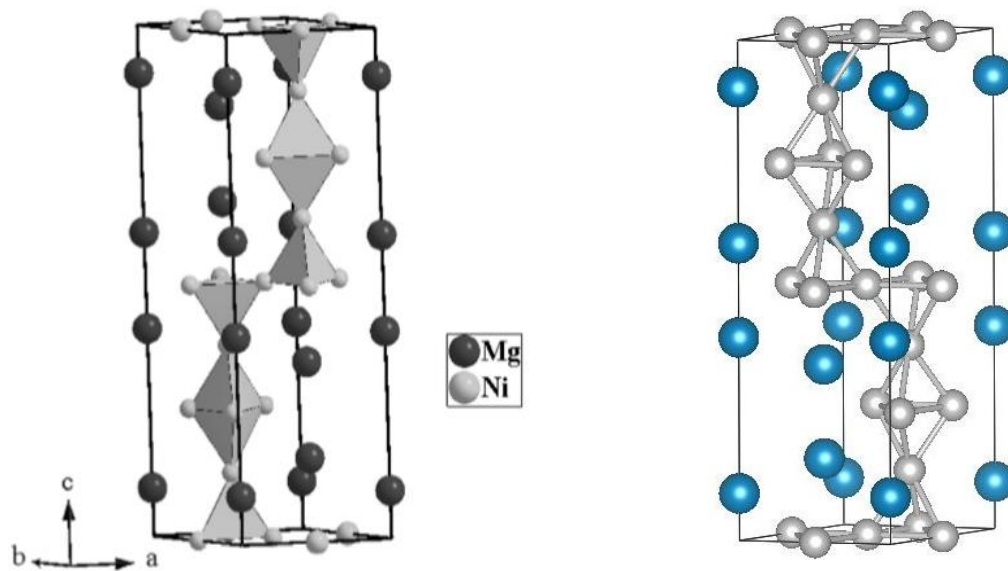


Figure I.3 : Structure du MgNi_2 .

I.3.3.4. Propriétés et domaine d'application des phases de laves

Les phases de Laves sont des types important et attrayant de matériaux à la fois scientifiquement et technologiquement. Ils sont sérieusement pris en considération pour de nombreuses applications pratiques.

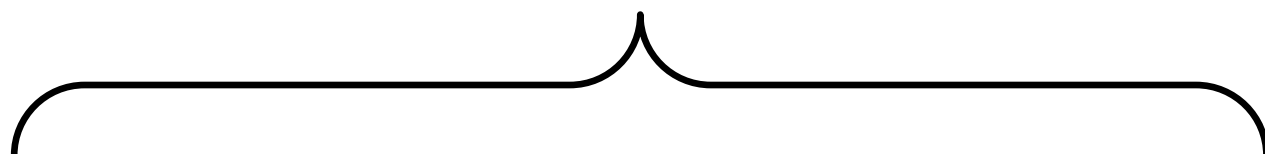
Leurs propriétés mécaniques remarquables et leur résistance à la corrosion et à l'oxydation leur confèrent des propriétés intéressantes et des applications à hautes températures. Des travaux, entrepris il y a déjà quelque temps [22,23], ont révélé des propriétés supraconductrices de quelques composés de cette classe de matériaux. Par ailleurs, des recherches en cours visent leur utilisation comme couches de revêtements.

Des couches minces des phases de Laves sont appliquées dans les turbines des métaux des moteurs d'avion, les turbines à gaz, ou les turbines de l'industrie marine afin d'améliorer leur résistance mécanique [24].

Références

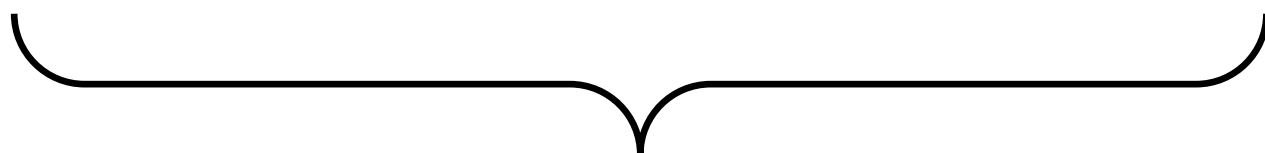
- [1] Bouhadda, Y. Etude des hydrures en vue d'une application pour le stockage de l'hydrogène. Modélisation des propriétés électroniques et thermodynamiques par calcul Ab initio. Doctoral dissertation, Alger(2011).
- [2] Stan, C. I. P.. Phases et nouveaux composés à base de magnésium pour le stockage de l'hydrogène. Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I(2008).
- [3] Dewar, J.. Sur la solidification de l'hydrogène. Ann. Chim. Phys, 18(7), (1899)145-149.
- [4] Soria A. Szabo L. Russ P. Suwala W. Hidalgo I.. World energy technology outlook 2050. European Commission, Joint Research Centre, (2006) 21.
- [5] Bain, A. Colorless, nonradiant, blameless : A Hindenburg disasterstudy. Gasbag Journal, Aerostation, 39, (1999) 9-15.
- [6] Bain, A.. The Freedom Element: Living with Hydrogen. Blue Note Publications(2004).
- [7] Nikolaidis P. Poullikkas A.. A comparative overview of hydrogen production processes. Renewable and sustainable energy reviews, 67, (2017) 597-611.
- [8] Lebègue S. Alouani M. Arnaud B. Pickett W E.. Pressure-induced simultaneous metal-insulator and structural-phase transitions in LiH: A quasiparticle study. EPL (Europhysics Letters), 63(4), (2003) 562.
- [9] Bogdanović B. Brand R. A. Marjanović, A. Schwickardi M. Tölle, J..Metal-doped sodium aluminium hydrides as potential new hydrogen storage materials. Journal of alloys and compounds, 302(1-2),(2000) 36-58.
- [10] Sharma, S. Ghoshal S. K. Hydrogen the future transportation fuel : From production to applications. Renewable and sustainable energy reviews, 43, (2015)1151-1158.
- [11] Turner J. Sverdrup G. Mann M. K. Maness P. C., Kroposki, B. Ghirardi, M Blake D..Renewable hydrogen production. International journal of energy research, 32(5), (2008)379-407.
- [12] Ourane, B. Recherche exploratoire de nouveaux intermétalliques ternaires à base de magnésium: application au stockage d'hydrogène (Doctoral dissertation, Université de Bordeaux; Université de Sfax (Tunisie)(2014).

- [13] Labbé, J.. L'Hydrogène électrolytique comme moyen de stockage d'électricité pour systèmes photovoltaïques isolés. Doctoral dissertation, École Nationale Supérieure des Mines de Paris(2006).
- [14] K. Shannon.. Engineered casting solution,(2006)24–28.
- [15] PAUL-BONCOUR, V. Metal hydrides for hydrogen storage. Journal of Advanced Science, 19(1-2), (2007)16-21.
- [16] SARI, M. A.. Etude ab-initio des propriétés Structurales, Electroniques et Elastiques d'Alliages intermétalliques : Matériaux Prometteurs pour le Stockage de l'Hydrogène. Doctoral dissertation, Université de Tlemcen-Abou Bekr Belkaid(2015).
- [17] BENMEDJAHED ,T.. Etude théorique des propriétés électroniques et magnétiques des composés intermétalliques .Doctoral dissertation(2021).
- [18] Mordike B. L.& Ebert, T. Magnesium: properties applications potential. Materials Science and Engineering: A, 302(1), (2001)37-45.
- [19] Libowitz G G. Hayes H. Famp Gibb Jr, T. R. The system zirconium–nickel and hydrogen. The Journal of Physical Chemistry, 62(1), (1958)76-79.
- [20] Pasturel, M.. Modification par hydruration des propriétés structurales et physiques des intermétalliques CeTX (T= Mn, Ni, Cu; X= Al, Ga, In, Si, Ge, Sn). Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I.(2004).
- [21] Al Alam, A. F.. Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures électronique et magnétique et de liaison chimique des Hydrures d'Intermétalliques. Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I(2009).
- [22] Olzi, E., Maticotta, F. C., The role of niobium in the processing of Laves phase superconducting wires. Journal of the Less Common Metals, 139(1), (1988)123-132.
- [23] Moffett, M. B., Clark, A. E., Wun-Fogle, M., Linberg, J., Teter, J. P., & McLaughlin, E. A.. Characterization of Terfenol-D for magnetostrictive transducers. The Journal of the Acoustical Society of America, 89(3), (1991)1448-1455.
- [24] Milenkovic, S. Microstructure and mechanical properties of directionally solidified Fe–Al–Nb eutectic. Intermetallics, 16(10), (2008)1212-1218.



Chapitre II :

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)



II.1. Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont relié fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électron et des noyaux atomiques, cela est connu depuis la mécanique quantique, déclaré par Dirac en 1929 [1].

Les électrons et les noyaux qui composent les matériaux, constituent un système à plusieurs corps fortement corrélés et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile [2], pour résoudre cette équation en utilisant plusieurs approximations, équations, méthodes et théories. Une des méthodes utilisées est la théorie fonctionnelle de la densité (DFT).

Au cours de ce chapitre, nous allons discuter les différents niveaux d'approximation nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe.

II.2. L'équation de Schrödinger

Considérons un système constitué par N électrons et n noyaux.

n noyaux de masse M_n , de charge $+Z_n.e$ et aux position $\{\vec{R}_l\} = \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_n$

N électrons de masse m_e de charges $-e$ et aux positions $\{\vec{r}_i\} = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$

L'équation de Schrödinger stationnaire et dans le cas non relativiste prend la forme suivante :

$$H\Psi_n\{\vec{r}_i, \vec{R}_l\} = E_n \Psi_n\{\vec{r}_i, \vec{R}_l\} \quad (\text{II.1})$$

Où :

H : Hamiltonien du système.

Ψ_n : Fonction d'onde associée au niveau énergétique E_n .

L'opérateur Hamiltonien non-relativiste total peut ainsi s'exprimer, dans le système international d'unité (SI) selon l'équation :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{l=1}^n \frac{\nabla_l^2}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{l=1}^n \sum_{i=1}^N \frac{e^2 Z_l}{|\vec{R}_l - \vec{r}_i|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{l=1}^n \sum_{j>l}^n \frac{e^2 Z_l Z_j}{|\vec{R}_l - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.2})$$

Ou :

$$H = T_n + T_e + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (\text{II.3})$$

$$\widehat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{l=1}^n \frac{\nabla_{R_l}^2}{M_n} \quad (\text{II.4})$$

$$\widehat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_e} \quad (\text{II.5})$$

$$\widehat{V}_{e-e} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.6})$$

$$\widehat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{l=1}^n \sum_{i=1}^N \frac{e^2 Z_l}{|\vec{R}_l - \vec{r}_i|} \quad (\text{II.7})$$

$$\widehat{V}_{n-n} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{l=1}^n \sum_{j>l}^n \frac{e^2 Z_l Z_j}{|\vec{R}_l - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.8})$$

T_n et T_e sont les énergies cinétiques et V_{n-e} et V_{e-e} et V_{n-n} sont les opérateurs énergies d'interaction électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau.

Remarque :

En mécanique quantique, l'écriture des équations est grandement simplifiée par l'utilisation des unités atomiques (u.a.) comme décrit ci-dessous.

Unités atomiques u.a.

$$m_{\text{électron}} = 1$$

$$e = 1$$

$$4\pi\epsilon_0 = 1$$

$$\hbar = 1$$

La résolution de l'équation de Schrödinger est extrêmement difficile pour un système possédant n atomes et N électrons donc peut être résolu à l'aide de certain approximation et on commence par l'approximation de Born –Oppenheimer.

II.3. Approximation de Born–Oppenheimer

La première approximation que nous pouvons appliquer a été élaborée conjointement par Born et Oppenheimer. L'approximation de Born-Oppenheimer a été publiée en 1927, par Born et Oppenheimer, Elle consiste à prendre en compte l'importante différence de masse qui existe entre les noyaux et les électrons.

Selon Born et Oppenheimer [3], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons, donc le mouvement est beaucoup plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons, On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux (c'est à-dire que leur énergie cinétique (T_n) est nulle). Et l'énergie potentielle noyaux-noyaux (interaction répulsive entre eux (V_{n-n}) devient une constante [4], Autrement dit, les mouvements nucléaire et électronique sont séparés.

Nous pouvons donc définir un nouveau Hamiltonien électronique, c'est celui des électrons He donné

Par :

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.9})$$

Le terme de répulsion électronique V_{e-e} rend le Hamiltonien H particulièrement difficile à résoudre. En effet V_{e-e} bloque la résolution analytique au de-delà de quelques électrons.

Donc, il est nécessaire d'introduire quelques approximations supplémentaires sur l'Hamiltonien et sur la fonction d'onde pour arriver à résoudre l'équation de Schrödinger.

II.4. Approximation de Hartree

Malgré que l'approximation de Born-Oppenheimer a traité la partie électronique seulement, nous sommes devant un problème à N corps à cause du terme d'interaction électron-électron.

En 1928 [5], Hartree proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde [6]. Hartree considère que chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen créé par les noyaux et l'ensemble des autres électrons [7], donc chaque électron se

déplace dans un potentiel effectif, qui permet de décrire la fonction d'onde du système électronique comme le produit direct des fonctions d'ondes mono-électronique telle que :

$$\Psi_H(\vec{r}_i) = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_i \Psi_i(\vec{r}_i) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{II.10})$$

L'Hamiltonien électronique H_ϵ devient la somme des Hamiltoniens mono-électroniques h_i

$$H_\epsilon = \sum_{i=1}^N h_i = h_1 + h_2 + \dots + h_N \quad (\text{II.11})$$

Le principal défaut de la méthode de Hartree est qu'elle ne tient pas compte du principe de Pauli. Donc la fonction d'onde de Hartree n'est pas antisymétrique et les électrons ne sont pas indiscernables.

II.5. Approximation Hartree-Fock

En 1930, Fock prouva que la méthode de Hartree ne respectait pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde [8]. Slater est connue par la méthode de Hartree Fock [9]. Cette généralisation est assurée en remplaçant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater ; on définit le déterminant de Slater comme un déterminant d'ordre N formé sur N spin orbitales distinctes qui sont des fonctions mono-électroniques des variables d'espace et de spin[10] ; la fonction d'onde devient alors :

$$\Psi_0 \approx \Psi_{HF} = \Psi_{DS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \varphi_1(X_1) & \varphi_2(X_1) & \dots & \varphi_N(X_1) \\ \varphi_1(X_2) & \varphi_2(X_2) & \dots & \varphi_N(X_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(X_N) & \varphi_2(X_N) & \dots & \varphi_N(X_N) \end{pmatrix} \quad (\text{II.12})$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: La constante de normalisation.

II.6. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Le concept fondamental sur lequel repose la théorie est que l'énergie d'un système électronique peut-être exprimé en fonction de sa densité électronique [11]. La première idée est consistée aux travaux de thomas [12] et fermi [13]. La théorie fonctionnelle de la densité électronique a été proposée par Hohenberg-Kohn [14] et Kohn-Sham en 1964 [15] ; l'idée de la DFT est d'utilisée la densité électronique comme variable de base, au lieu de la fonction d'onde. De plus, la densité électronique est une observable. La densité électronique elle, reste indépendante de la taille du système. Ce qui permet une grande simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger.

Le principe de la DFT est la Reformulation du problème quantique à N corps, en un problème monocorps (fonction du spin) avec comme variable la densité électronique, et son but est de trouver une fonctionnelle permettant de connecter la densité avec l'énergie.

II.6.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basé sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn.

Théorème 01 :

Pour un potentiel externe donné $V_{ext}(r)$, l'énergie totale de l'état fondamental E est une fonction unique de la densité électronique de la particule.

Cette fonctionnelle peut donc s'écrire :

$$E[\rho] = \int d^3 r V_{ext}(r) \rho(r) + F[\rho] \geq E_{EF} \quad (\text{II.13})$$

Où $F[\rho]$ est une fonction universelle de la densité qui ne dépend ni du système ni du potentiel extérieur.

Théorème 02 :

Pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons N_e donnés, le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte correspondant à l'état fondamental ce qui peut être écrite :

$$\int d^3 r V_{ext}(r) \rho_{EF}(r) + F[\rho_{EF}] = E_{EF} \quad (\text{II.14})$$

Par conséquent, pour déterminer l'énergie totale du système, il suffit de déterminer la densité qui minimise l'énergie.

$$E[\rho(r)] = F_{HF}[\rho(r)] + \int V_{ext}(r) \rho(r) d^3 r \quad (\text{II.15})$$

Où :

$$F_{HF}[\rho(r)] = T[\rho] + E_{\acute{e}-\acute{e}}[\rho] \quad (\text{II.16})$$

$F_{HF}[\rho(r)]$: La fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn.

$T[\rho]$: L'énergie cinétique.

$E_{\acute{e}-\acute{e}}[\rho]$: L'énergie potentielle due à l'interaction électron-électron.

Finalement, il est très difficile d'approximer la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn en particulier la partie de l'énergie cinétique.

II.6.2. Les équations de Kohn- Sham

En 1965 Kohn et Sham (KS), annoncer une idée de choisit un système sans interaction pour remplacer un système physique, L'hypothèse centrale de kohn-Sham est que pour tout système en interaction, on peut trouver un potentiel V_s tel que la densité exacte du système $\rho[r]$ soit égale à la densité du système d'électrons indépendants $\rho_s[r]$. On a ainsi remplacé un problème d'électrons en interaction par un problème fictif où les électrons n'interagissent pas, mais évoluent dans un potentiel effectif V_{eff} .

Le système sans interaction est un système fictif où :

$$H_{KS} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 + v_{KS}(i) \right] = \sum_{i=1}^N h_{KS}(i) \quad (\text{II.17})$$

La fonction d'onde décrivant ce système est le déterminant de Slater Φ_{KS} construit sur des spin orbitale φ_i vérifiant :

$$n(\vec{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.18})$$

Son énergie cinétique vaut alors exactement :

$$T_{KS}(n) = \langle \Phi_{KS} | \hat{T} | \Phi_{KS} \rangle = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (\text{II.19})$$

La fonctionnelle de l'énergie du système sans interaction s'écrit :

$$E_{KS}(n) = T_{KS}(n) + \int v_{ks}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.20})$$

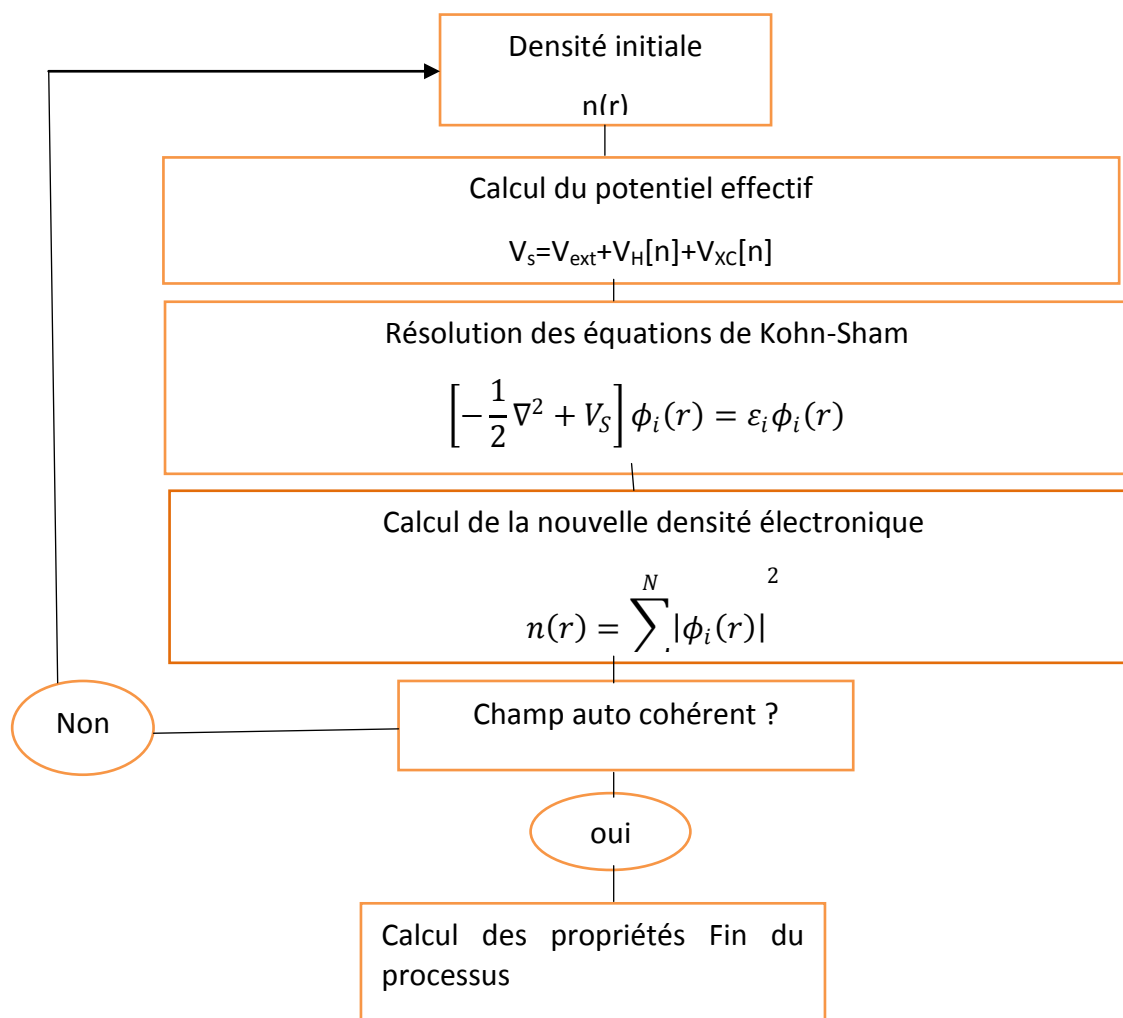


Figure II.1 : Organigramme de Principe du cycle auto-cohérent.

II.6.3. La fonctionnelle d'échange et de corrélation

Les équations de Kohn et Sham peuvent mettre l'accent sur la seule fonctionnelle de densité inconnue qui est la fonctionnelle d'échange-corrélation, elle comprend tous les termes connus de manière imprécise.

A L'effet d'échange :

L'effet d'échange est indépendant de la charge de l'électron, encore appelé corrélation de fermi. Quand l'on échange deux électrons l'un avec l'autre, la fonction d'onde d'un système de N corps est antisymétrique. Par ce que les électrons sont des fermions (spin demi-entier) et l'origine que deux électrons de même spin ne peuvent pas être au même endroit. C'est le principe d'exclusion de Pauli.

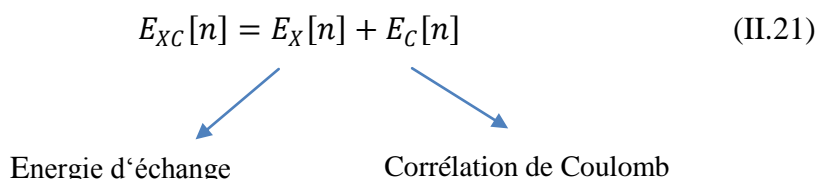
B L'effet de corrélation :

Dans un système quantique, c'est la corrélation électronique qui décrit l'interaction entre électrons, elle est reliée à la répulsion inter-électronique coulombienne instantanée, Contrairement à l'effet d'échange, l'effet de corrélation est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin, l'approximation de Hartree-Fock néglige l'effet de corrélation.

En plus de ce qui a déjà été dit, la fonctionnelle d'échange-corrélation doit également prendre en compte une correction de l'énergie cinétique, c'est-à-dire la différence d'énergie cinétique entre le système fictif sans interaction et le système réel.

La plupart des fonctionnelles d'échange corrélation font une séparation entre le terme d'échange et le terme de corrélation coulombienne :

$$E_{XC}[n] = E_X[n] + E_C[n] \tag{II.21}$$



Energie d'échange

Corrélation de Coulomb

Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations qui sont la LDA et la GGA [16].

II.6.3.1. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale [17,18] (connue sous le nom de LDA Local Density Approximation).est l'approximation la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélation. C'est l'approximation sur laquelle reposent pratiquement toutes les approches actuellement employées et précisément les méthodes d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation été proposée pour la première fois par kohn-sham en 1965, il traite la densité électronique localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme ; C'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

L'idée centrale de l'approximation de la densité locale (LDA) est de écrire la fonctionnelle d'échange corrélation comme :

$$E_{XC}^{LDA}[n(r)] = \int n(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[n(r)]dr \tag{II.22}$$

ε_{xc}^{hom} : Energie xc par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité n(r).

Cette énergie d'échange et de corrélation par particule est pondérée avec la probabilité n(r) d'existence d'un électron à la position r.

L'énergie d'échange et de corrélation du gaz d'électrons homogène en fonction de la densité $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}$ peut-être subdivisée en contributions d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}^{\text{hom}} [n] = \varepsilon_x^{\text{hom}} [n] + \varepsilon_c^{\text{hom}} [n] \quad (\text{II.23})$$

$\varepsilon_x^{\text{hom}}$: Échange forme analytique.

$\varepsilon_c^{\text{hom}}$: Corrélation Méthodes de Monte Carlo.

La partie d'échange $\varepsilon_x^{\text{hom}}$ qui représente l'énergie d'échange d'un électron dans un gaz uniforme d'électrons d'une densité particulière n ,

L'échange peut être calculé analytiquement :

$$\varepsilon_x^{\text{hom}} [n(r)] = -\frac{3}{4\pi} [3\pi^2 n(r)]^{1/3} \quad (\text{II.24})$$

La LDA permet de transformer la DFT, théorie à N corps exacte et inutile, en une théorie approchée mais fiable et très sollicitée.

Par conséquent, le potentiel d'échange et de corrélation correspondant devient :

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[n(r)]}{\delta n(r)} = \varepsilon_{xc}^{\text{hom}} [n(r)] + n(r) \frac{\delta \varepsilon_{xc}^{\text{hom}} [n(r)]}{\delta n(r)} \quad (\text{II.25})$$

L'approximation de la densité locale favorise des densités homogènes.

II.6.3.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approche appelée approximation du gradient généralisé aurait dû améliorer les résultats de LDA, elle consiste de tenir compte les variations de la densité. L'idée de cette approximation et d'écrire l'énergie d'échange et de corrélation en fonction de la densité électronique avec son gradient pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons.

De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{xc}^{GGA} [n(r), \nabla n(r)] = \int n(r) f_{xc} [n(r), \nabla n(r)] dr \quad (\text{II.26})$$

$f_{xc} [n(r), \nabla n(r)]$: est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité.

L'approximation GGA a été introduite pour améliorer la précision des résultats as de la LDA

Cette méthode est plus efficace que l'approximation LDA pour les systèmes de densités inhomogènes.

II.7. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

Plusieurs méthodes de calcul ont été étudiées, basées sur le contenu de la DFT. Ces méthodes de calculs peuvent être divisées l'espace réel du système en deux parties : la première partie est la sphère de (muffin-tin) de rayon R_α autour de rayon atomique et le reste de l'espace exprime la deuxième partie qui représente la partie interstitielle.

Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. et la méthode la plus prédominante est la méthode des ondes planes augmentées, elle est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater. Donc il faut exposer la méthode APW avant d'expliquer le principe de LAPW.

II.7.1. L'approximation Muffin-Tin (MT)

L'idée de cette approximation est que la cellule unitaire de cristal est divisée en deux régions :

- ❖ Une région sphérique où le potentiel possède la symétrie sphérique.
- ❖ Une région interstitielle où le potentiel est pris comme constant.

Selon cette approximation, la résolution de l'équation de Schrodinger se fait dans la région sphérique des coordonnées sphériques, dans la région interstitielle, l'équation permet des ondes planes comme solutions, avec des conditions aux limites pour assurer la continuité des fonctions d'ondes en traversant la surface sphérique [19].

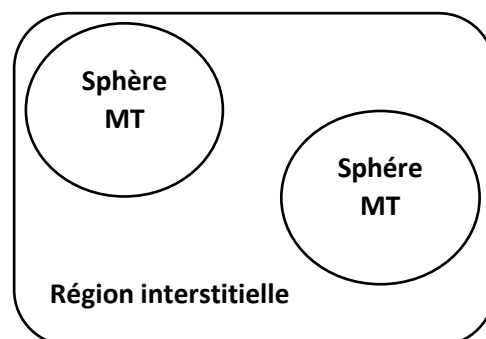


Figure II.2 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

II.7.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode APW (augmenté plane wave méthode), a été proposée par Slater [20] en 1937, dans cette méthode l'approximation de Muffin-Tin (MT) est utilisé comme base pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, pour cette méthode le potentiel cristallin écrit comme suit :

$$V(r) = \begin{cases} V(r) & \text{pour } r < r_0 \\ 0 & \text{pour } r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II.27})$$

Les fonctions d'onde d'un cristal sont développées sur des bases différentes selon la région considérée ; solution radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle. Ainsi la fonction d'onde du cristal sont écrite de la façon suivante :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G (C_G e^{i(G+K)r}) & r > r_0 \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{II.28})$$

$U_l(r)$: La solution radiale de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.29})$$

Où E_l est l'énergie de linéarisation et $V(r)$ la composante sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales définies par l'équation sont automatiquement orthogonales à n'importe quel état du même Hamiltonien qui disparaît aux limites de la sphère comme le montre l'équation suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II.30})$$

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 et en l'intégrant par partie.

Selon la méthode de APW, la description du potentiel cristallin est fait par l'approximation muffin-tin qui utilisé par Slater.

La continuité aux limites des sphères dans la méthode APW est assurée quand les A_{lm} ont été déterminés en fonction du coefficient C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, on trouve :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(r_l)} C_G J_l(|K + g|R) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.31})$$

R est le rayon de la sphère, et l'origine est prise au centre de la sphère.

Les paramètres de l'énergie E_l sont vibrationnels dans la méthode APW. La méthode APW possède quelques problèmes donc plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW notamment celles proposées par Koelling [21] et Andersen [22].

II.7.3. Le principe de la méthode LAPW

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen, est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [23].

Cette méthode les fonctions de base dans MT exprimé comme une combinaison linéaire des fonctions radiales et de leurs dérivées par rapport à l'énergie [24].

Les fonctions doivent satisfaire la condition suivante :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) \\ \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} \end{cases} \quad (\text{II.32})$$

Les fonctions radiales satisfont l'équation :

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

Tandis que leurs dérivées satisfont l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(rs) \quad (\text{II.34})$$

Comme dans la méthode APW, Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles, au voisinage d' E_l Les fonctions radiales écrit comme suit :

$$U(r) = U_l(\varepsilon_l, r) + (\varepsilon - E_l) \dot{U}_l(r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (\text{II.35})$$

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

Avec cette procédure la précision est moins bonne que celle de la méthode APW.

Les erreurs introduites dans le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie, sont de l'ordre $(\varepsilon - E_l)^2$, $(\varepsilon - E_l)^4$ respectivement.

La méthode LAPW donne des grandes simplifications à la méthode APW .généralement si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro,

Donc, dans la méthode LAPW le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas.

II.7.4. Le concept de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [25], aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge, le potentiel et la densité de charge sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

Donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT se développe sous la forme :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r > r_0 \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{II.36})$$

et la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > r_0 \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{II.37})$$

II.8. Conclusion

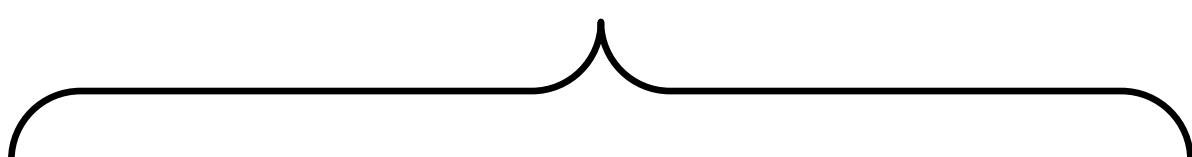
La DFT est la méthode la plus efficace dans le calcul des structures de bandes pour les solides. Il existe différentes méthodes de calculs de structures électroniques pour la résolution des équations de la DFT. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées

(FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précises.

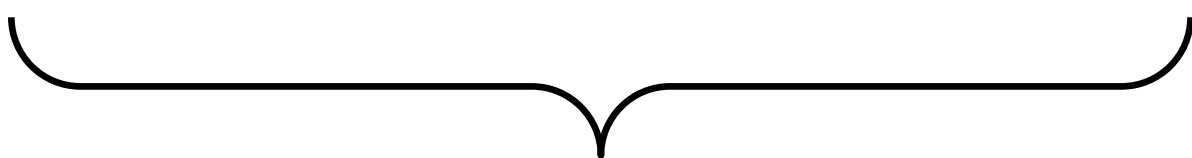
Références

- [1] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc (London) 123, (1929)714.
- [2] Born, M., & Oppenheimer, R. Zurquanten theorie der molekeln. Annalen der Physik, 389(20), (1927)457-484.
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, ann. Phys .87. (1927)457.
- [4] Amel MEZIANI .Thèse « Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés fluoro-pérovskites CsCdF₃ et KZnF₃. UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR-ANNABA. (2012).
- [5] Hartree, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. In Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society Cambridge University Press. (24) 1(1928) 89-110.
- [6] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, (1928)89.
- [7] D.Vogel, P.Krueger, J. Pollmann,Phys.Rev.B55, (1997)12 836.
- [8] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23(1981)5048.
- [9] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30, (1944)5390.
- [10] S.Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L) APW Methods, a step-by-step introduction, Instituutvoor Kern- enStralingsfysica, K.U. Leuven, Belgium (2002)
- [11] Bouhadda Youcef .Etude des hydrures en vue d'une application pour le stockage de l'hydrogène. modilisation des propriétés électronique et thermodynamique par calcul AB initio. Doctoral dissertation, Alger (2011).
- [12] L.H.Thomas.Proc.Cambridge Philos.Soc.23 (1927) 542.
- [13] E.Fermi ,Z.Phys.(1928) 48.
- [14] Hohenberg, P, Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. Physical review, 136(3B), B864. (1964)
- [15] W.Kohn, Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical review, (1965) 140(4A), A1133.

- [16] A. ROUABHIA, Thèse de Magister “Étude ab initio des propriétés structurales et Magnétiques des antipérovskites Fe_3MC (M= Zn, Al, Ga, et Sn)”. Université des Sciences et de la Technologie d’Oran- Mohamed Boudiaf, (2010).
- [17] T. Starkloff and J.D. Joannopoulos, Phys. Rev. B 16 5212 (1977).
- [18] R.M.Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics (Plenum, New York) (1985).
- [19] O.K. Andersen, T. Saha-Dasgubta, R.W. Tabk, C.Arcngeli, O. Jepsen, “Electronic Structure and Physical Properties of Solids” The use of the LMTO Method, Eds.; H. Dreysse, Lecture Notes in Physics (Springer, Berlin) 3 (2000).
- [20] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, (1937)846.
- [21] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, (1975)2041.
- [22] O.K. Andersen, Phys. Rev B 12, (1975)3060.
- [23] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [24] O. K.Andersen, Linear methods in band theory. Physi Rev B, 12(8),(1975) 3060.
- [25] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, (1979)662.



Chapitre III :
Résultats et discussions



III.1. Introduction

Le but de ce chapitre est d'examiner les propriétés structurales, électroniques des composés intermétalliques de type AB_2 de structure $MgCu_2$, $MgZn_2$. Ces matériaux sont intéressants pour leurs applications dans le domaine de stockage d'hydrogène.

Divers résultats obtenus à partir des calculs seront présentés et interprétés dans ce chapitre.

III.2. Détails de calcul

Dans ce travail, l'étude présentée est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1.2], traitée par la méthode des ondes planes augmentée linéarisées avec un potentiel complet (FP-LAPW) [3] implémenté dans le code de calcul « EXCITING » [4]. Les calculs ont été réalisés en utilisant le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE développé par (Perdew, Burk et Ernzerhof) [5] pour prédire les propriétés structurales et électroniques.

Dans la méthode (FP-LAPW), la cellule unitaire est divisée en deux régions :

1- les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (Muffin-tin sphères) de rayon.

2- la région interstitielle (la région qui reste).

Elément	Groupe d'espace	Structure	Position atomique
Cu	Fm3m [225]	Cubique	(0,0,0)
Mg	R3m [166]	Rhomboédrique	(0,0 ,0) (0.2222, 0.2222, 0.2222) (0.7778, 0.7778, 0.7778)
Zn	P6 ₃ /mmc [194]	Hexagonal	(0.3333, 0.6667, 0.25) (0.6667, 0.3333, 0.75)

Tableau III.1 : Paramètres de structure de Cu, Mg et Zn [14].

Le tableau III.1 représente la structure et les positions atomiques des constituant de chaque composé « MgZn_2 , MgCu_2 ».

Le composé MgCu_2 se cristallise dans une structure cubique C15 de groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ (227), numéro d'atome dans la cellule est 24, et dont la position atomique du Mg (0.0.0) et Cu ($5/8, 5/8, 5/8$), présenté dans la figure III.1

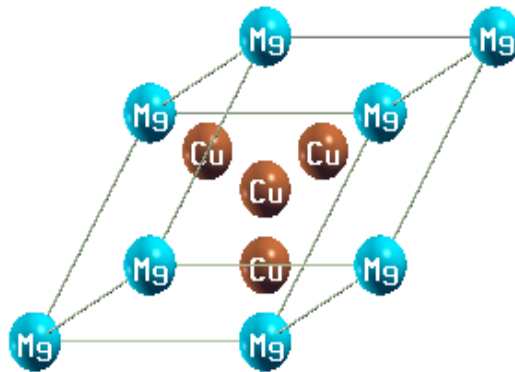


Figure III.1 : La Structure cristalline de MgCu_2 .

Le composé MgZn_2 se cristallise dans une structure hexagonal C14 de groupe d'espace $\text{P}63/\text{mmc}$ (194), nombre d'atome dans la cellule est 12 dont les positions atomique du Mg (0.33, 0.67, 0.062) et Zn se situe (0, 0, 0). ($0.34, 0.17, 0.25$). Présenté dans la figure III.2

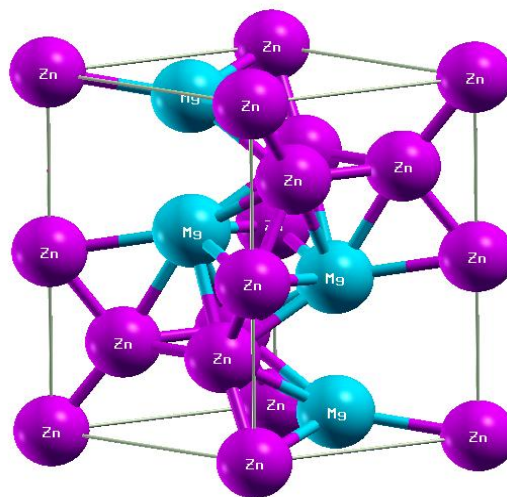


Figure III.2 : La Structure cristalline de MgZn_2 .

La configuration électronique de chacun des éléments Mg, Zn, Cu constituant les composés intermétalliques de type AB₂ ou phase de laves MgCu₂ et MgZn₂ est représenté dans le tableau III. 2.

Atome	Symbole atomique	Numéro atomique z	La configuration électronique
Magnésium	Mg	12	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ²
Cuivre	Cu	29	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ¹ 3d ¹⁰
Zinc	Zn	30	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ²

Tableau III.2 : Configuration électronique des éléments Mg, Zn, Cu constituant les composés MgCu₂, MgZn₂.

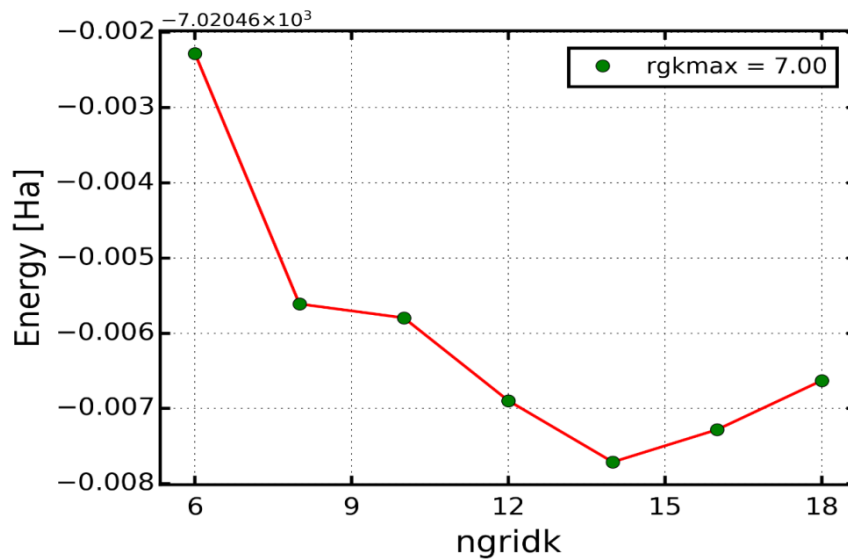
III.3. Test de convergence

Un calcul de type ab-initio est basé sur la précision de certains paramètres importants qui influent le temps et l'exactitude du calcul auto-cohérent.

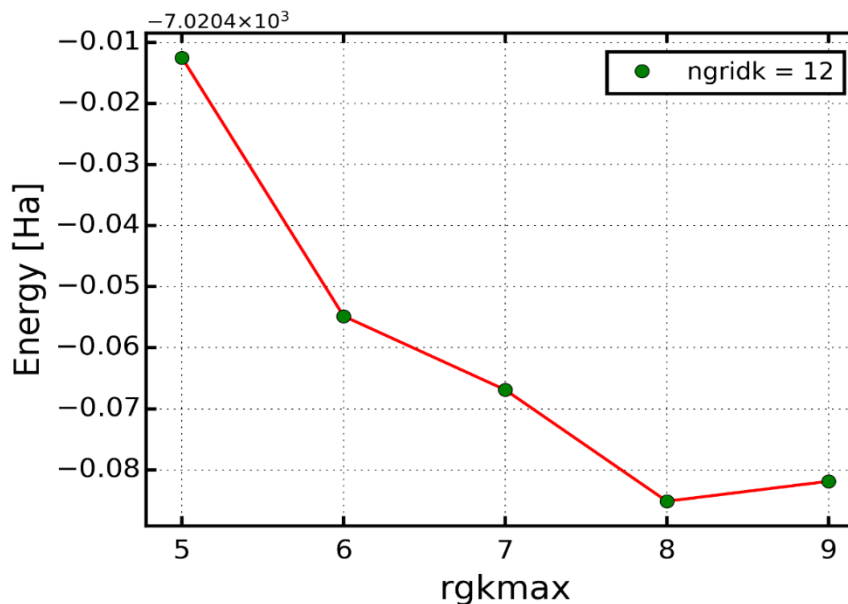
Avant de déterminer les différentes propriétés mentionnées ci-dessus, nous avons effectué plusieurs tests de convergence sur deux paramètres numériques essentiels qui gouvernent la précision de la méthode FP-LAPW pour les intermétalliques de type AB₂ appelés aussi phase de laves de type structural MgCu₂, MgZn₂.

Pour cela nous devons converger deux paramètres de base :

- ❖ La taille de maillage du point k dans la première zone de Brillouin **ngridk**.
- ❖ La taille de l'ensemble de base pour étendre la fonction d'onde **rgkmax**, Ceci est défini comme la longueur maximale des vecteurs $G + k$, multiplier par le plus petit rayon de muffin-tin $RMT_{min} * |G + K|_{max}$.



a)



b)

Figure III.3 : La convergence de l'énergie totale en fonction de nombre de ngridk et rgkmax pour MgCu₂.

Pour obtenir les meilleures valeurs de paramètre **ngridk** et **rgkmax** assurant la convergence de l'énergie totale du système, on fixe l'un de ces paramètres et on varie l'autre.

D'abord, on fixe le paramètre rgkmax à la valeur 7 et on varie le paramètre ngridk de 6 à 18 et pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale du système, les résultats sont représentés dans la figure III.3 et III.4.

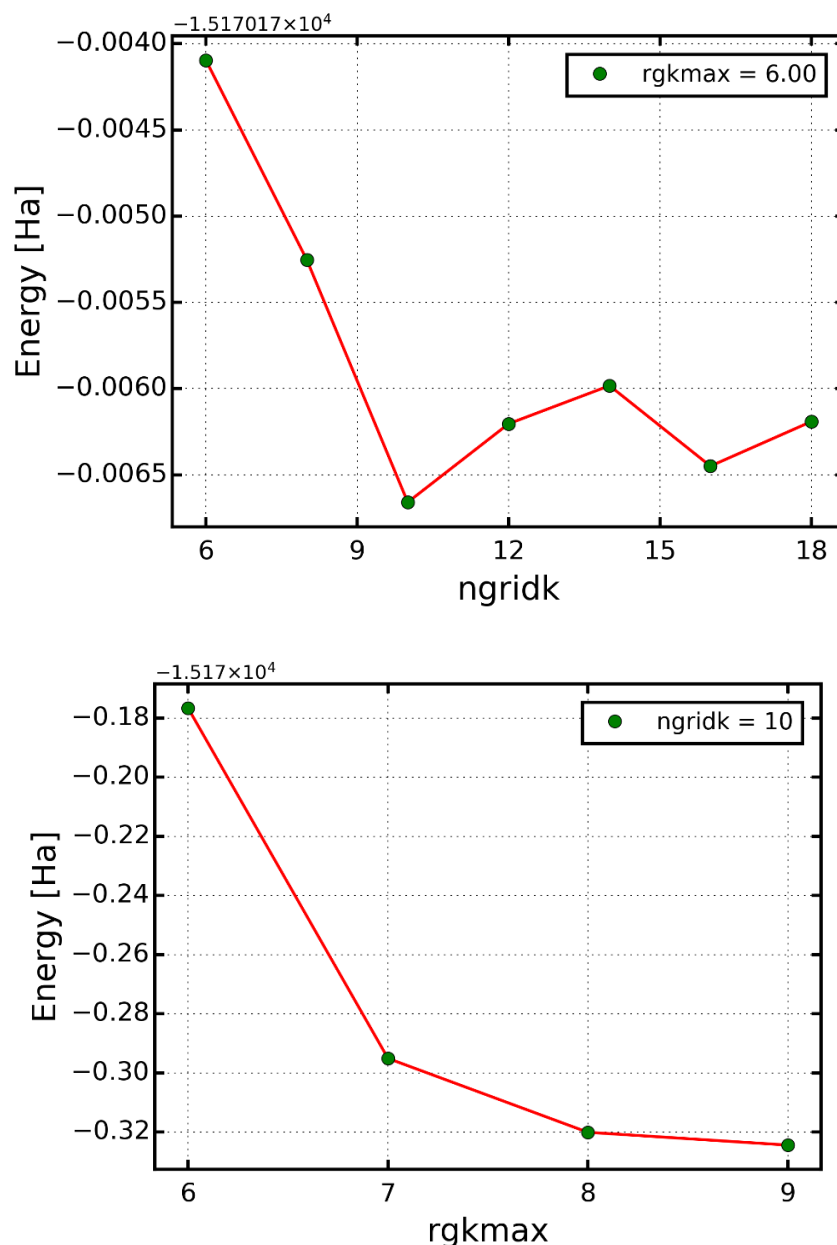


Figure III.4 : La convergence de l'énergie totale en fonction de nombre de ngridk et rgkmax pour MgZn₂.

Une fois qu'on choisit le nombre convenable de point K (ngridk 12 et 10 pour MgCu₂ et MgZn₂ respectivement), on fixe ce dernier et on change le paramètre rgkmax 5 à 9. La courbe obtenue se rapportera à la convergence du calcul de l'énergie totale.

Nous avons obtenu la valeur 8 et 9 pour les composés MgCu₂ et MgZn₂ respectivement. Puisqu'au-delà de cette valeur aucun gain important par rapport au temps de calcul n'a été apporté à la convergence de l'énergie totale pour les composés.

Critère de convergence d'énergie totale choisi égal à 10^{-5} Ry.

III.4. Propriétés structurales

Pour déterminer les propriétés structurales de l'équilibre statique tel que le paramètre du réseau a_0 , le module de compression B (Bulkmodulus) et sa dérivée par rapport à la pression B' , on calcule l'énergie totale E_{tot} pour différentes valeurs du volume.

Pour les alliages MgCu₂ et MgZn₂ respectivement avec les structures cubique et hexagonal, On va insérer les données nécessaires pour l'initialisation des calculs : le non du composé, le groupe d'espace, les positions atomiques adéquate pour chaque alliage, les valeurs de ngridk et rgkmax choisit et le paramètre de la maille élémentaire.

Plusieurs calculs auto-cohérent (self-consistent scf) pour optimiser l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire, pour tous les éléments les rapports c/a sont optimisés pour chaque volume donné.

Les résultats obtenus des valeurs de l'énergie totale en fonction du volume sont interpolés par une équation d'état semi-empirique, dans le présent de travail nous avons utilisé l'équation de Birch- Muringhan [6] donné par :

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0V_0}{16} \left\{ \left[(V_0/V)^{2/3} - 1 \right]^3 B' + \left[(V_0/V)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4(V_0/V)^{2/3} \right] \right\} \quad (\text{III.1})$$

Où B_0 et B' sont respectivement le module compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, et E_0 et V_0 sont respectivement l'énergie totale et le volume d'équilibre de la maille élémentaire à pression et température nulles.

Le module compression est déterminé par l'équation :

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

L'approximation PBE-GGA est utilisé pour calculée les propriétés structurales optimale au voisinage de l'équilibre statiques tel que la constante du réseau à l'équilibre a_0 , le module de compressibilité à pression nulle B et la dérivée du module de compression par rapport à la pression B' .

Le volume V_0 et l'énergie E_0 sont donnés par le minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(V)$ et le module de compression B_0 est déterminé par la courbure à V_0 .

Les résultats des deux alliages MgCu₂ et MgZn₂ obtenus sont représentés dans les figures (III.5) et (III.6) montrant les courbes d'évolution de l'énergie totale du système en fonction du volume.

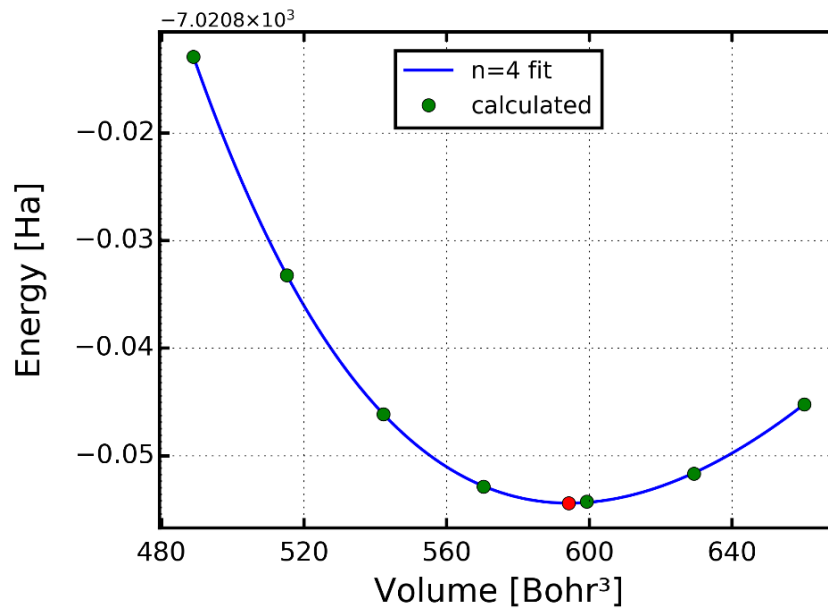


Figure III.5 : L'évolution de l'énergie totale du système en fonction du volume de MgCu_2 .

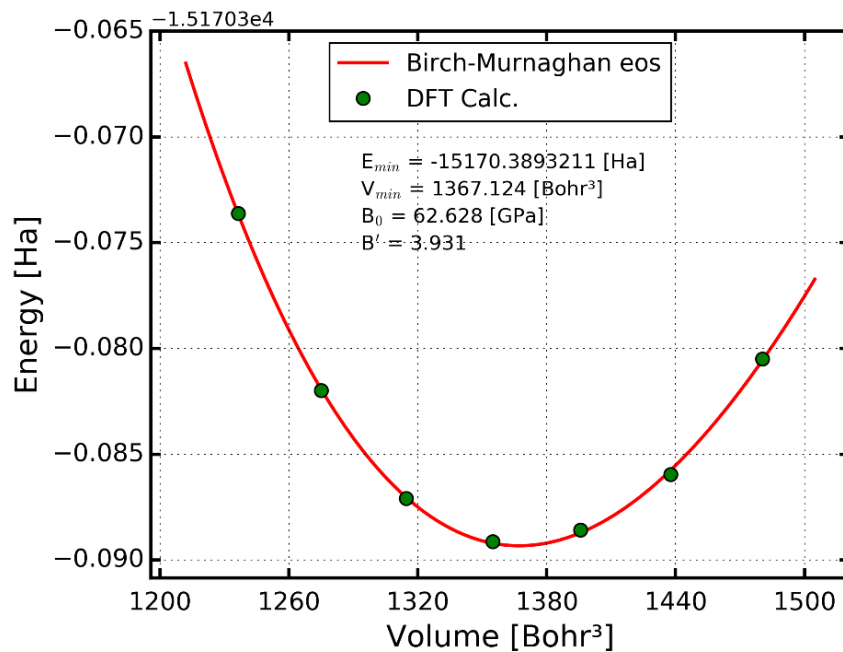


Figure III.6 : L'évolution de l'énergie totale du système en fonction du volume de MgZn_2 .

Les valeurs calculées à l'équilibre des paramètres des alliages MgCu_2 et MgZn_2 telles que la constante du réseau a_0 , le module de compression B et sa dérivée B' sont regroupé dans le tableau III.3.

Nous avons optimisé aussi chaque constituant des deux composant (Mg, Cu, Zn), les résultats du calcul est dans le tableaux III.3

Pour faciliter la comparaison en utilisant des valeurs expérimentales disponibles et d'autres calculs ab- initio, ces valeurs sont présentes aussi dans le tableau (III.3).

L'alliage	a (Å°)	c (Å°)	B (GPa)	V (Å° ³)	B'
MgCu₂	7.0622	7.0622	90.30	352.234	4.729
	7.06 ^a ;7.04 ^b ;7.07 ^B ;7.01 ^c	7.06 ^a ;7.04 ^b ;7.07 ^B ;7.01 ^c	91.30 ^a 98.46 ^c ; 88.60 ^d	351.789 ^a	
MgZn₂	5.25	8.45	62.815	202.498	5.22
	5.198 ^e ; 5.222 ^f	8.47 ^a ; 8.554 ^e	62.7 ^e ; 68.79 ^a	200.171 ^e 200.290 ^g	4.98 ^e
	5.204 ^g	8.568 ^f ;8.539 ^g	63.5 ^g	202.341 ^f	
Mg	7.871	7.871		68.272	
	7.864 ^h	7.864 ^h		68.249 ^h	
Cu	3.640	3.640		12.150	
	3.622 ^h	3.622 ^h		11.872 ^h	
Zn	2.633	5.18		31.110	
	2.627 ^h	5.207 ^h		31.115 ^h	

a : Expt [7] ; **b** : Expt [8] ; **B** : théor [8] ; **c** : théor [9] ; **d** : théor [10]

e : Expt [11] ; **f** : Expt [12] ; **g** : théor [13] ; **h** : Expt [14] .

Tableau III.3 : Propriétés structurales de MgCu₂ et MgZn₂

À partir du Tableau (III.3), on peut déduire que les résultats obtenus de la valeur du paramètre de maille sont en bon accord avec les données expérimentales et théoriques. Puisque les résultats sont proches les uns des autres.

III.5. Les propriétés électroniques

III.5.1. La structure de bandes et la densité d'état

L'étude des propriétés électroniques possède une place très importante parce qu'elles nous permettant de comprendre la nature des liaisons chimique qui se forment entre les

différents éléments d'un matériau, énergie de gap, le transfert de charge entre les atomes. Ces propriétés comprenant les structures des bandes et les densités d'états.

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

La figure (III.7) et (III.8) représente la structure de bandes électroniques correspondante de MgCu_2 et MgZn_2 suivant les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin, calculée à $P=0$ GPa et à $T=0$ K avec les paramètres de maille obtenus par l'optimisation des géométries. Le niveau de Fermi E_F , représenté à $E=0$ eV, est situé au maximum de la bande de valence.

Ces figures des matériaux MgCu_2 et MgZn_2 respectivement, déduire chevauchement de bandes qui apparaît au niveau de Fermi qui confirme le caractère métallique de ces matériaux.

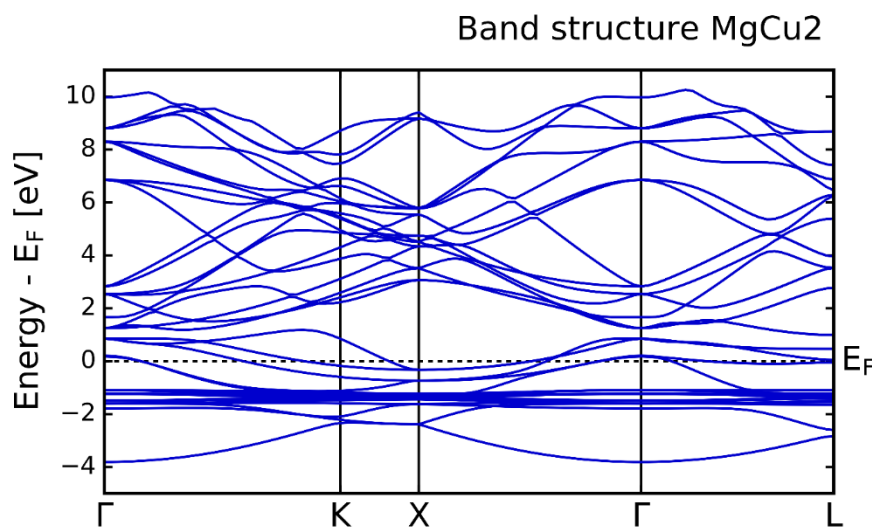


Figure III.7 : Structure de bandes du MgCu_2 .

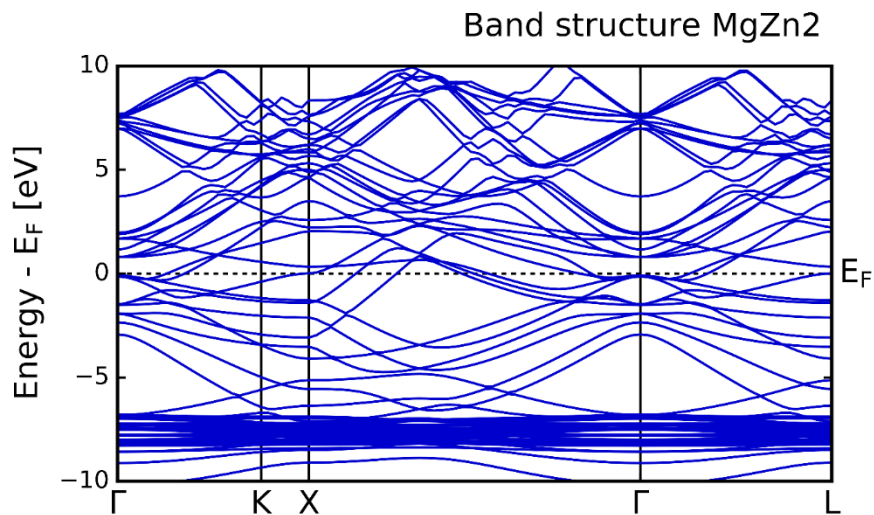
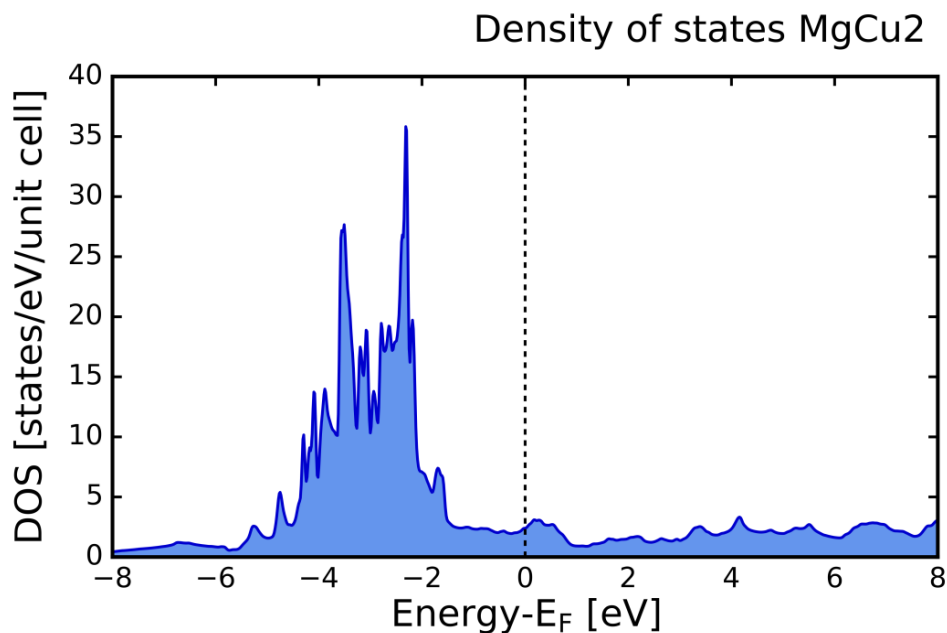


Figure III.8 : Structure de bandes du MgZn₂.

- La densité d'états (Density Of States, DOS) est une grandeur physique importante pour comprendre les états électroniques dans le matériau et leur influence sur ses propriétés physiques.

Les densités d'états totales et partielle du MgCu₂ et MgZn₂, en fonction de l'énergie en eV (Hartree pour le partielle), sont représentées dans les figures (III.9) et (III.10). Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies est représenté par une ligne pointillée.



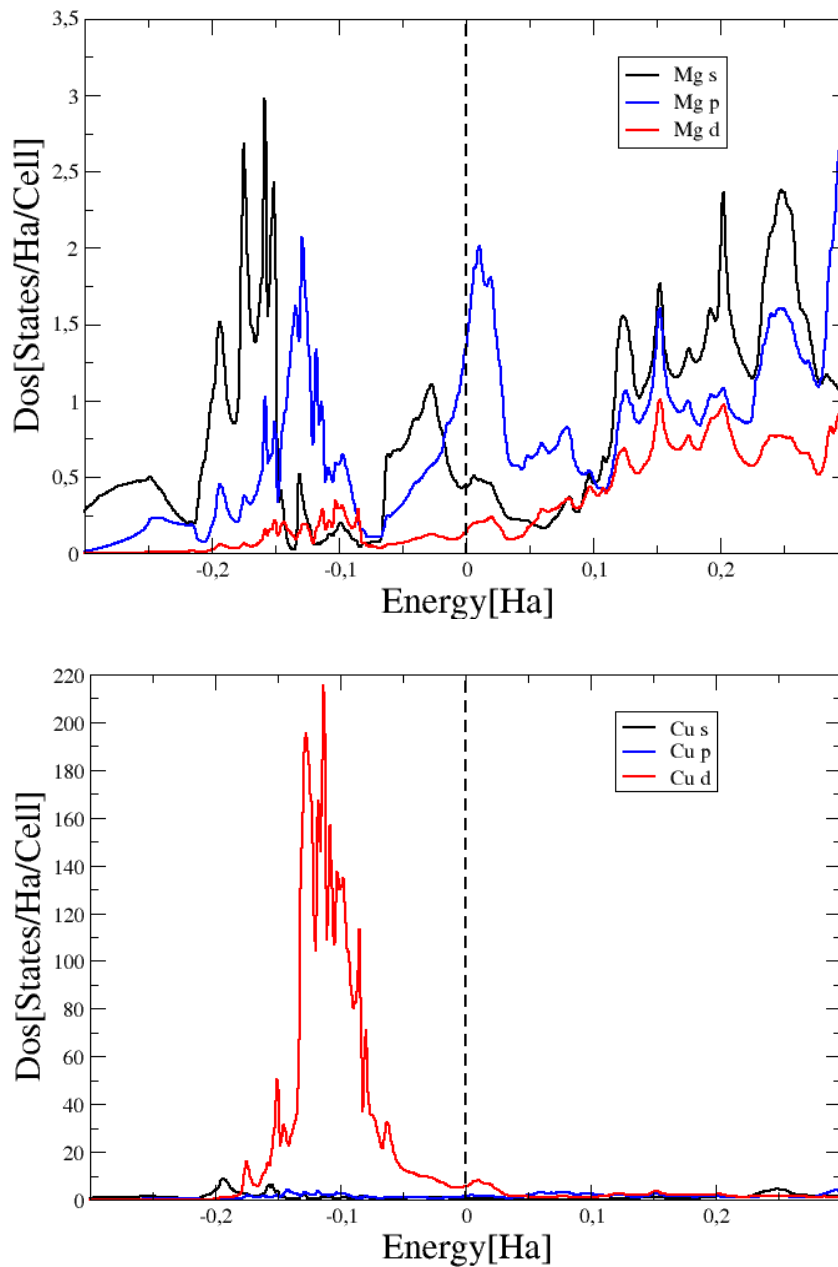
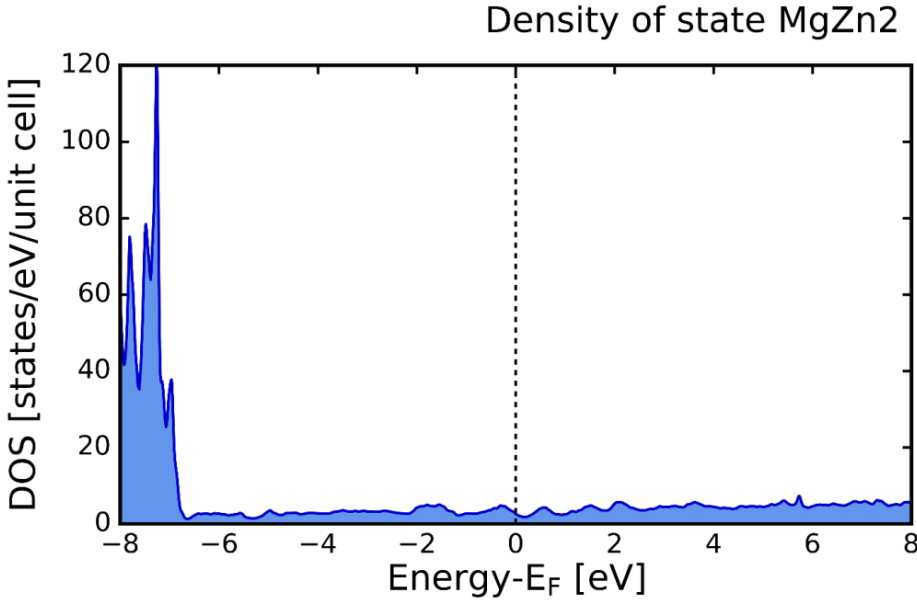
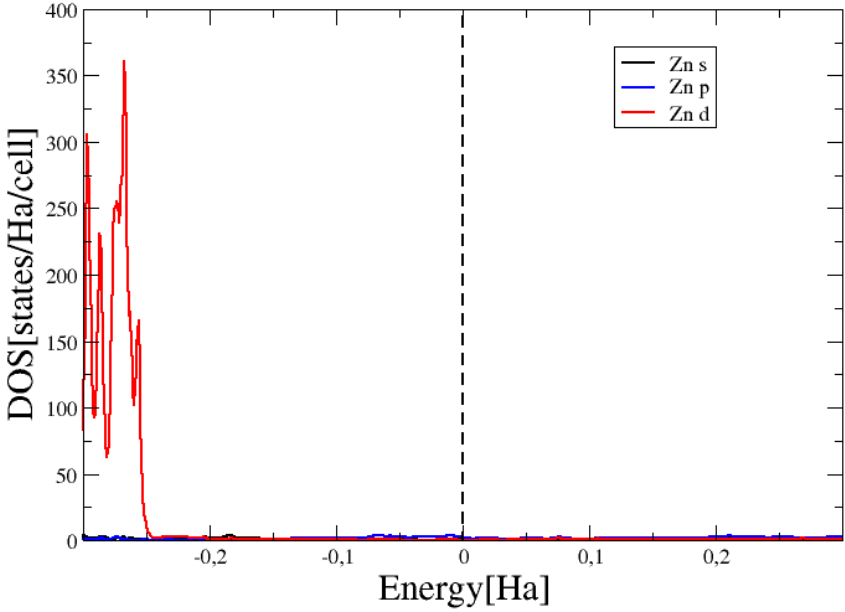


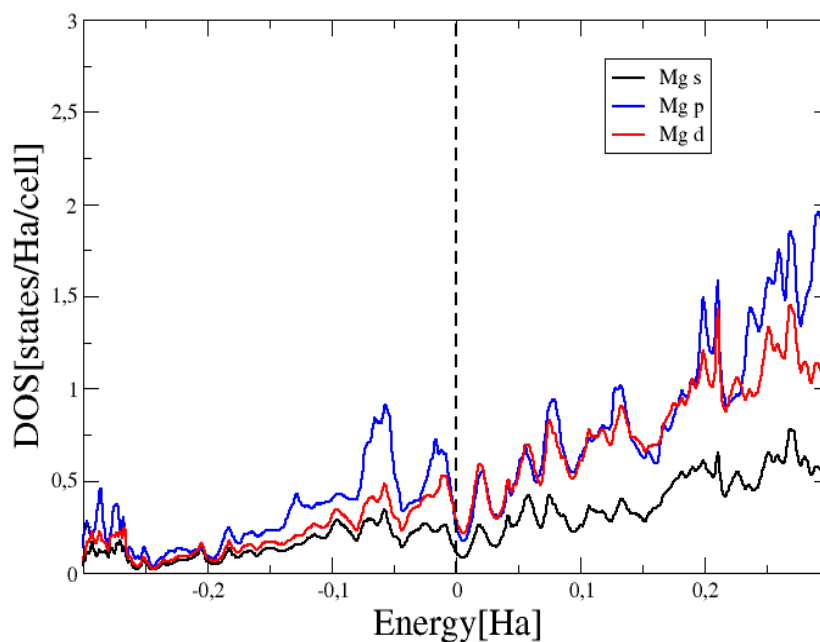
Figure III.9 : a) Densité d'état totale du MgCu₂, b) Densité d'état partiel du Mg, c) Densité d'état partiel du Cu.



(a)



(b)



(c)

Figure III.10 : a) Densité d'état totale du MgZn_2 , b) densité d'état partielle de Mg, c) densité d'état partielle du Zn.

On constate que les principaux pics de liaison de MgCu_2 et MgZn_2 sont situés dans la gamme de -8 jusqu'à 0 eV, proviennent de la contribution des nombres d'électrons de valence de Mg s, Mg p, Cu s et Cu d et Mg s, Mg p, Zn s et Zn d, respectivement. Une analyse plus approfondie peut montrer que pour MgCu_2 , les orbitales constituant l'état hybride sont construites principalement par l'état Mg s, p et Cu s, d (figure III.9.b, c). Pour MgZn_2 , l'état hybride est formé par Mg s, p et l'état Zn d.

D'après les DOS totales présentés dans les figures (III.9) et (III.10) pour les deux matériaux : MgCu_2 et MgZn_2 , il s'agit d'un état métallique. En effet, le niveau de Fermi se trouve au milieu d'une bande énergétique autorisée, aussi puisque les pics se trouvent loin de l'énergie de Fermi prouve que les composés ne sont pas magnétiques.

III.5.2. Chaleurs de formation

Chaleurs de formation de MgCu_2 , MgZn_2 sont calculées par la formule suivante [15] :

$$\Delta H = \frac{E_{tot}^{AB} - N_A E_{opt}^A - N_B E_{opt}^B}{N_A + N_B} \quad (III.4)$$

Où ΔH est les chaleurs de formation, E_{Tot}^{AB} est l'énergie totale de Composés intermétalliques de type AB_2 , E_{opt}^A et E_{opt}^B sont l'énergie par atome d'éléments purs optimisés A et B. Les énergies calculées de Mg, Cu et Zn à l'état optimisés sont -200,3372, -1655.0344 et -1796,1220 Ha/atome, respectivement, N_A et N_B sont les nombres d'atomes A et B dans la cellule unitaire.

Les chaleurs de formation de $MgCu_2$ et $MgZn_2$ calculées sont présentés dans le tableau III.4.

L'alliage	E (Hartree/atome) Nos calculs	ΔH (Kj/mole)	ΔH (Expt/Calc) (Kj/mole)
Mg	-200,3372		
Cu	-1655.0344		
Zn	-1796,1220		
$MgCu_2$	-	-14,285	-11,70 ^b ; -13,28 ^a -6,91 ^b
$MgZn_2$	-	-13,127	-10,90 ^b ; -8,00 ^b -11.47 ^a

b ; Expt [16], a ; théor [17].

Tableau III.4 : tableaux représente la chaleur de formation des composés $MgCu_2$ et $MgZn_2$ en kJ/mole.

Comme on peut le voir dans le tableau, les valeurs calculées dans ce travail sont en bon accord avec les valeurs expérimentales et théoriques, ce qui implique que la méthode de calcul est fiable. Les chaleurs négatives de formation de $MgCu_2$ et $MgZn_2$ montrent que ces phases peuvent exister de manière stable, et plus les chaleurs de formation sont basses, plus la capacité de formation est forte. D'après le tableau (III.4), on peut conclure que la phase $MgCu_2$ à la capacité de formation la plus forte.

Les chaleurs de formation ont montré que MgCu_2 a la plus forte capacité d'alliage et stabilité structurelle.

III.6. Conclusion

Ce chapitre présente en première étape une étude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des composés intermétalliques de type AB_2 de structure MgCu_2 , MgZn_2 . Après avoir examiné leurs stabilités grâce au calcul de la chaleur de formation, les résultats obtenues en accord avec d'autres travaux expérimentaux et théoriques et la phase la plus stable est C15.

References

- [1] Hohenberg, Pierre, and Walter Kohn. "Inhomogeneous electron gas." *Physical review* 136.3B (1964): B864.
- [2] Kohn, Walter, and Lu Jeu Sham. "Self-consistent equations including exchange and correlation effects." *Physical review* 140.4A (1965): A1133.
- [3] Hohenberg, P., &Kohn, W. J. P. R. Density functional theory (DFT). *Phys. Rev* (1964). 136, B864.
- [4] Gulans, A., Kontur, S., Meisenbichler, C., Nabok, D., Pavone, P., Rigamonti, S., Draxl, C. "Exciting: a full-potential all-electron package implementing density-functional theory and many-body perturbation theory." *Journal of Physics: Condensed Matter* 26.36 (2014): 363202.
- [5] Perdew, John P., Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. "Generalized gradient approximation made simple." *Physical review letters* 77.18 (1996): 3865.
- [6] Birch, Francis. "Finite elastic strain of cubic crystals." *Physical review* 71.11 (1947): 809.
- [7] Mao, P. L., Bo, Y. U., Zheng, L. I. U., Feng, W. A. N. G., & Yang, J. U. "Mechanical properties and electronic structures of MgCu₂, Mg₂Ca and MgZn₂ Laves phases by first principles calculations." *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 24.9 (2014): 2920-2929.
- [8] Ganeshan, S., Shang, S. L., Zhang, H., Wang, Y., Mantina, M., & Liu, Z. K. "Elastic constants of binary Mg compounds from first-principles calculations." *Intermetallics* 17.5 (2009): 313-318.
- [9] Fuquan, ZHOU Dianwu XU Shaohua ZHANG, and PENG Ping LIU Jinshui. "First-principles calculations of structural stabilities and elastic properties of AB₂ type intermetallics in ZA62 magnesium alloy." *Acta Metall Sin* 46.1 (2010): 97-103.
- [10] Corkill, Jennifer L., and Marvin L. Cohen. "Structural, bonding, and electronic properties of IIA-IV antiferroite compounds." *Physical Review B* 48.23 (1993): 17138.
- [11] Zeng, Xiao-Qin, and Chun-Shui Xu. "Yong Liu, Wen-Cheng Hu, De-Jiang Li." *Appl. Phys. A* 115 (2014): 323-331.

- [12] Yang, J., Wang, J. L., Wu, Y. M., Wang, L. M., & Zhang, H. J. "Extended application of edge-to-edge matching model to HCP/HCP (α -Mg/MgZn₂) system in magnesium alloys." *Materials Science and Engineering: A* 460 (2007): 296-300.
- [13] Wu, M. M., Wen, L., Tang, B. Y., Peng, L. M., & Ding, W. J. "First-principles study of elastic and electronic properties of MgZn₂ and ScZn₂ phases in Mg–Sc–Zn alloy." *Journal of Alloys and Compounds* 506.1 (2010): 412-417.
- [14] Björkman, Torbjörn. "CIF2Cell: Generating geometries for electronic structure programs." *Computer Physics Communications* 182.5 (2011): 1183-1186.
- [15] Sahu, B. R. "Electronic structure and bonding of ultralight LiMg." *Materials Science and Engineering: B* 49.1 (1997): 74-78.
- [16] Li, Chonghe, Joo Lim Hoe, and Ping Wu. "Empirical correlation between melting temperature and cohesive energy of binary Laves phases." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64.2 (2003): 201-212.
- [17] MAO, Pingli, YU, Bo, LIU, Zheng, et al. "First-principles calculations of structural, elastic and electronic properties of AB₂ type intermetallics in Mg₂ZnCaCu alloy." *J. Magn. Alloys* 1 (2013).

Conclusion générale

Conclusion générale

Les phases de laves avec la composition AB_2 sont généralement des composés intermétalliques cristallisent en trois structures ($C15 MgCu_2$), ($C14 MgZn_2$) et ($C36 MgNi_2$).

Plusieurs études ont été faites pour développer l'utilisation de ces matériaux dans différents domaines et en précise le domaine de stockage d'hydrogène grâce à leur capacité pour le stockage d'hydrogène.

Pour cela, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques pour les deux alliages $MgCu_2$ et $MgZn_2$ à l'aide d'un calcul ab-initio.

Dans le cadre de la fonctionnelle de densité (DFT), nous avons mené notre travail en utilisant la méthode des ondes planes augmentée avec un potentiel total (FP-LAPW).

Les effets d'échange-corrélation ont été traités dans le cadre d'approximation du gradient généralisée (GGA-PBE), la méthode des ondes planes augmentée linéarisée (FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précises.

Les propriétés structurales et électroniques et la stabilité énergétique de $MgCu_2$ et $MgZn_2$ ont fait l'objet de notre travail.

L'étude des propriétés structurales des alliages $MgCu_2$ et $MgZn_2$, ont montré que nos résultats sont en très bon accord avec l'expérience et avec les données théoriques disponibles.

Ensuite, nous avons basé sur l'étude des propriétés électroniques qui comprenant les densités d'états totales et partielles, et les structures des bandes énergétiques, qui ont montré que la densité des deux composés est caractérisée des grands pics dans la bande de valences proviennent des hybridations des états Mg s, Mg p avec Cu s, Cu d dans $MgCu_2$ et Zn d dans $MgZn_2$. Les deux composés ont un caractère métallique et ne sont pas magnétiques.

Nous avons étudié la stabilité des deux composés à partir du calcul de la chaleur de formation. Les résultats confirment leurs stabilités, la structure de $C15(MgCu_2)$ est la plus stable des deux.

Ces matériaux étant destinés à des applications de stockage d'hydrogène, comme perspective nous pouvons les dopés par l'hydrogène, et aussi calculé le taux de stockage pour différents pourcentages de dopants.